

# 3D Ion Imaging: Elektronische Struktur, Zerfallsdynamik und Anisotropie der Photodissoziation von DCI

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Michael Schiller  
aus Goslar

1. Referent: Professor Dr. Karl-Heinz Gericke

2. Referent: Privatdozent Dr. Christof Maul

eingereicht am: 17.5.2017

mündliche Prüfung (Disputation) am: 6.7.2017

Druckjahr 2017

## **Vorveröffentlichungen der Dissertation**

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

### **Tagungsbeiträge**

- [1] Michael Schiller, Jingming Long, Christof Maul, Karl-Heinz Gericke: Photoion pair production in HCl. (Poster) DPG-Frühjahrstagung, Hannover (2013).
  
- [2] Michael Schiller, Asylkhan Rakhymzhan, Alexey Chichinin, Sebastian Kauczok, Karl-Heinz Gericke and Christof Maul: Multiphoton ionization and fragmentation of HCl: A competition of different pathways leading to  $H^+$ ,  $Cl^+$ ,  $HCl^+$  and  $Cl^-$ . (Poster) DPG-Frühjahrstagung, Stuttgart (2012).

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Theorie und Methoden.....	6
2.1	Spektroskopie.....	6
2.1.1	Molekülspektroskopie.....	7
2.1.2	Nichtadiabatische Störungsterme.....	9
2.1.3	Die Spektroskopie zweiatomiger Moleküle.....	11
2.1.4	Anregungswahrscheinlichkeiten / Übergangsdipolmatrixelemente.....	18
2.2	Photoionisation.....	21
2.3	Photodissoziationsprozesse.....	23
2.3.1	Anisotropie.....	25
2.4	3D Ion Imaging.....	27
2.4.1	Bestimmung der Geschwindigkeitsvektoren.....	29
3	Experiment.....	33
3.1	Synthese des Analyse-gases DCI.....	33
3.2	Apparatur und Methodik.....	35
3.2.1	Die Molekularstrahldüse.....	35
3.2.2	Das Lasersystem.....	40
3.2.3	Das Massenspektrometer.....	42
3.2.4	Der Delay-Line Detektor.....	45
3.2.5	Steuerung und Datenaufnahme.....	48
4	Ergebnisse und Diskussion.....	50
4.1	Methoden der Vorwärtsfaltung.....	50
4.1.1	Vorwärtsfaltungsformalismus.....	53
4.1.2	Anwendungsbeispiel der entwickelten Vorwärtsfaltung.....	57
4.2	Charakterisierung des HCl / DCI-Gemisches.....	62
4.3	3D Imaging an DCI zur Bestimmung der Anisotropie des Zerfalls.....	65
4.3.1	D <sup>+</sup> - Geschwindigkeitsvektorverteilung aus der Dissoziation von DCI.....	67
4.3.2	Cl <sup>+</sup> - Geschwindigkeitsvektorverteilung aus der Dissoziation von DCI.....	73
4.3.3	Cl <sup>-</sup> - Geschwindigkeitsvektorverteilung aus der Dissoziation von DCI.....	77
4.3.4	Diskussion der Winkel- und Geschwindigkeitsverteilungen.....	80
4.4	Zwei- und Dreiphotonenabsorptionsquerschnitte von DCI.....	89
4.4.1	Einfluss der Lebensdauer des intermediären Zwischenzustandes B <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> .....	94
4.4.2	Einzel- und Multimolekülmessung.....	96
4.4.3	Moleküldichte des Analyse-gases im Anregungsvolumen.....	97
4.4.4	Ergebnisse und Diskussion der Zwei- und Dreiphotonenabsorption an DCI und HCl..	99
5	Zusammenfassung.....	115
6	Literaturverzeichnis.....	120

7	Anhang.....	129
7.1	Die Faltungsfunktion $h_{xyz}$ (zu Kap. 4.1) .....	129
7.2	Abbildungen zu den Geschwindigkeitsverteilungen der $D^+$ -Ionen (zu Kap. 4.3.1) .....	132
7.3	Abbildungen zu den Geschwindigkeitsverteilungen der $Cl^+$ -Ionen (zu Kap. 4.3.2) .....	133
7.4	Vergleich der Geschwindigkeitsverteilung der $Cl^-$ -Ionen (zu Kap. 4.3.3).....	136
7.5	Mathematische Beschreibung der (2+1)-REMPI – Kinetik (zu Kap. 4.5) .....	136
7.6	Numerische Berechnung des Einflusses der Lebensdauer des Zwischenzustandes $B\ ^1\Sigma^+$ (zu Kap. 4.5.1).....	139
8	Danksagung.....	144

## 1 Einleitung

Eine chemische Reaktion vollständig zu beschreiben ist eines der größten Ziele für das Verständnis der kleinsten Vorgänge, wie sie alltäglich in unserem Universum geschehen. Die makroskopische Betrachtung mithilfe der empirischen chemischen Kinetik hilft dabei, die Geschwindigkeitsgesetze mit ihren entsprechenden Konstanten zu formulieren und eine quantitative Beschreibung der chemischen Reaktion des großen Maßstabs zu erlangen. Eine detailliertere Betrachtungsweise erfordert einen näheren Blick auf atomarer Ebene, und einen schnellen noch dazu: Die molekulare Reaktionsdynamik ist ein Teilgebiet der physikalischen Chemie und befasst sich mit dem zeitlichen Ablauf atomarer Elementarreaktionen. Darunter fallen Reaktionen, die durch Kollisionen hervorgerufen werden, wo Bindungsbrüche auftreten und neue Bindungen entstehen, sowie die elektromagnetischen Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Lichtquanten. Auch intramolekulare Energieumwandlungen wie z. B. die Rotations-, Vibrations-, Konformations- und Elektronenzustandsänderungen sind dabei immer Bestandteil der Reaktion. Die Beschreibung der Vorgänge, die in der kleinsten Zeiteinheit während einer Reaktion nacheinander und/oder parallel ablaufenden, ist dem Physikochemiker der Reaktionsdynamik spätestens seit Lavoisier („*Traité élémentaire de Chimie*“, 1772) und Daltons Atomhypothese („*A New System Of Chemical Philosophy*“, 1808) Motivation und Zielsetzung.

Die Kenntnis der Hyperpotentialflächen der am Reaktionsmechanismus beteiligten Vorgänge und die Verteilung der zur Verfügung stehenden Energie auf die Freiheitsgrade der Reaktion sind dafür notwendige Wissensbausteine, die es aus experimentellen Messdaten zu extrahieren gilt. D. h., dass alle an einer Reaktion beteiligten Edukte, Zwischenprodukte und Produkte nachgewiesen werden müssen, was eine selektive und spezifische Präparations- und Nachweismethode erfordert. Seit der Entwicklung des Lasers in den 60er Jahren ist diese Grundlage geschaffen und mit der fortlaufenden Entwicklung im Bereich der Laserleistung und des verfügbaren Wellenlängenbereichs wurden bereits unzählige Substanzen charakterisiert (z. B. Herzberg, 1966). Ein weiterer Schritt zur Qualifizierung der Potentialflächen besteht in der Bestimmung der kinetischen Energie der Fragmente und deren Anisotropie. Die Photofragment-Translationsspektroskopie, wie sie 1970 von Busch et al.<sup>1</sup> verwendet wird, beruht auf Flugzeitmessungen der Fragmente zur Bestimmung der Kinetik, wobei nach der Fragmentation eine Elektronstoßionisation und Massenselektion erfolgt. Diese

# 1 Einleitung

---

eindimensionale Messmethode erfordert die Variation vieler Parameter (Polarisationsvektor des Lasers, Laserpulsenergie und Massenselektion) und benötigt deshalb viel Zeit und Systemstabilität für eine vollständige Fragmentationsanalyse. Auch die Ununterscheidbarkeit der verschiedenen Produktzustände aufgrund fehlender Information der inneren Energieverteilung ist ein merklicher Nachteil dieser Messmethode. Durch die Verwendung einer Kombination aus einem zweidimensionalen, ortssensitiven Detektionsschirm und der zustandsselektiven Anregung und Ionisation, wie sie von Chandler<sup>2-4</sup> und Housten<sup>5</sup> 1987 betrieben wurde, besteht die Möglichkeit die 3D Fragmentationsanalyse für alle rotationssymmetrischen Zerfallssysteme, die parallel zur Spektrometerachse ausgerichtet sind, mittels Abel-Transformation durchzuführen. Die Weiterentwicklung des Photofragment-Imaging zum 2D-Velocity-Imaging durch Eppink und Parker (1997) ermöglicht durch den Einsatz einer Ionenoptik eine verbesserte Energieauflösung.<sup>6</sup> Die erste direkte 3D-Imaging-Apparatur, die ohne Rekonstruktionsalgorithmus die dreidimensionalen Geschwindigkeitsvektoren erfasst, wird 2002 ausführlich von Chichinin et al. beschrieben.<sup>7</sup> Weitere 3D-Imaging-Methoden werden von Suits und Hepburn<sup>8</sup>, Strasser et al.<sup>9</sup> und Schmidt-Böcking et al.<sup>10</sup> verwendet. Im Jahr 2014 veröffentlicht M. Poretskiy eine detaillierte Beschreibung der Erweiterung der 3D-Imaging-Apparatur von Chichinin zum sog. Doppelarmspektrometer, welches die dreidimensionale, zustandsselektive und simultane Vektoranalyse positiver und negativer Reaktions- oder Photoionisationsprodukte ermöglicht.<sup>11</sup> Die Methode zeigt als größten Vorteil die direkte Messung der Geschwindigkeitsvektoren. Zudem sind die Messungen nicht auf eine fixe Ausrichtung des Polarisationsvektors des Anregungslichts beschränkt und bedürfen auch keiner Rotationssymmetrieannahme für Eduktmoleküle, angeregte intermediäre Zustände oder für die Verteilungen der Dissoziationsprodukte.

Ein weiterer wichtiger Bestandteil der Reaktionsanalyse ist neben der qualitativen- auch die quantitative Bestimmung der an einer Reaktion beteiligten Edukte und Produkte. Während die qualitative Beschreibung aus jedem einzelnen, molekularen Reaktionsereignis eine Information über die beteiligten Quantenzustände und die Energieverteilung der mitunter erzeugten Fragmente erhält, ist für die quantitative Beschreibung die Summe der Einzelereignisse erforderlich. Die vollständige Reaktionsanalyse berücksichtigt deshalb zu jedem initialen Zustand die Anteile der erzeugten Produkte in Abhängigkeit der Masse, des Quantenzustands, der Fragmentgeschwindigkeit und des Winkelanteils. Wird die Summe der Messungen zudem in Abhängigkeit von der Zahl der Nachweisphotonen des jeweiligen Zustandes durchgeführt, erhält der Experimentator Aussagen über die Dynamik und über die

Photoabsorptionswahrscheinlichkeit in Form der Absorptionsquerschnitte für Ein-, Zwei- und Dreiphotonenabsorptionsprozesse, bei geeigneter Nachweismethode (z. B. Multiphotonenabsorptionsspektroskopie).

Eine durch Stöße initiierte Molekülreaktion führt in der Regel zu einer Vielzahl von Produkten (angeregte Moleküle oder Fragmente), die jeweils in einer Vielzahl von vibrations- und rotationsangeregten Zuständen vorliegen können. Für eine eindeutige Produktanalyse ist es jedoch erforderlich die Verteilung der Energie auf ein Minimum zu reduzieren, d. h. die Anzahl der Quantenzustände der angeregten Moleküle klein zu halten. Die Photoabsorption bietet im Gegensatz zur Molekülreaktion den Vorteil einen Quantenzustand selektiv zu erzeugen und ermöglicht damit den Verlauf der Photodissoziationsdynamik zu untersuchen.

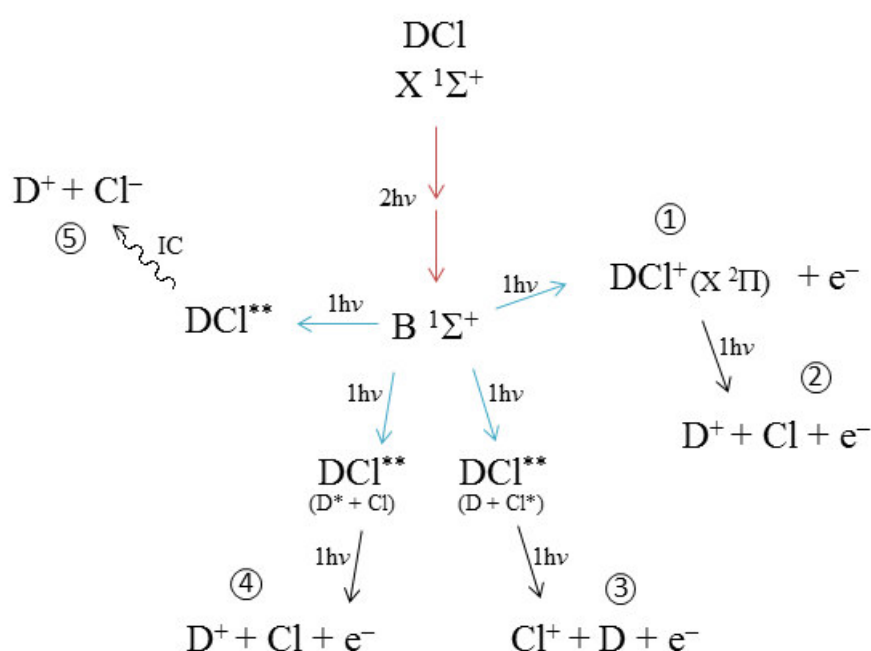
Die in dieser Arbeit betrachteten photoinduzierten Dissoziationsprozesse des zweiatomigen Moleküls DCI sollen einen Beitrag zum Verständnis der Dynamik unimolekularer Fragmentationsprozesse liefern. Mithilfe der resonanzverstärkten Multiphotonenionisation (REMPI) wird der vollständige Dissoziationsvorgang des DCI-Moleküls für die im Wellenlängenbereich von 232.7 nm bis 244.5 nm befindlichen  $^1\Sigma^+$ -Zustände bestimmt. Die Besonderheit dieser fragmentationsreichen Photoabsorptionsprozesse begründet sich in der Natur des zweiphotonenangeregten Zwischenzustandes  $B\ ^1\Sigma^+$ , welcher aus zahlreichen Messungen des Isotopologs HCl als Ionenpaarpotential bekannt ist.<sup>2,12-15</sup> Die zwischenzeitige Bildung eines gebundenen Ionenpaares ist notwendig für die darauf folgende Anregung in sog. superangeregte Zustände und die damit verbundene Dissoziation des DCI-Moleküls, unter anderem, in das Ionenpaar  $D^+$  und  $Cl^-$  selbst (vgl. Abb. 1.1.1).

Die ersten veröffentlichten, heterolytischen Photodissoziationsmessungen wurden bereits in den 1930er Jahren durchgeführt.<sup>16</sup> Terenin und Popov gelang die Beobachtung der Photodissoziation der Thalliumhalogenide in die Ionenpaare  $M^+$  und  $X^-$  und zusammen mit den Arbeiten von Bergmann und Samuel wurden die ersten allgemeinen photoinduzierten Zerfallsmechanismen aufgestellt.<sup>17</sup> 1962 wird eines der ersten VUV-Absorptionsspektren des DCI-Moleküls von Stamper vermessen, worin das elektronische Spektrum der niederenergetischen Potentiale  $b\ ^3\Pi$  und  $C\ ^1\Pi$  beschrieben wird.<sup>18</sup> In den folgenden Jahren untersuchen sowohl Tilford und Ginter (1970)<sup>19,20</sup>, Terwilliger und Smith (1973)<sup>21</sup>, als auch Douglas und Greening (1979)<sup>22</sup> zahlreiche Absorptionsbanden des DCI-Moleküls und erweitern die Tabellenwerke über das Spektrum des Moleküls. Die für diese Arbeit



# 1 Einleitung

interessanten Potentiale  $E\ ^1\Sigma^+$  und  $V\ ^1\Sigma^+$  werden von Callaghan et al. (1987)<sup>12</sup>, Green et al. (1992)<sup>14</sup> und Dagdigian et al. (1996)<sup>23</sup> mittels REMPI-TOF hinsichtlich ihrer energetischen Struktur analysiert und mithilfe der bekannten Energieterme für die Schwingung und die Rotation parametrisiert. Die ersten Untersuchungen der heterolytischen Dissoziation von DCl durch die direkte Chloranionendetektion werden 1993 von Yench et al.<sup>24</sup> aus synchrotrongestützten Einphotonenabsorptionsmessungen bewerkstelligt und zeigen mittels TIPPS die Stärke der inneren Umwandlung von hochangeregten Rydbergzuständen zum Ionenpaarpotential.



**Abb. 1.1.1:** Reaktionsschema der (2+1)-REMPI von DCl. Nach der Zweiphotonenabsorption aus dem Grundzustand (rot) erfolgt die Absorption des dritten Photons (blau) in konkurrierende sog. superangeregte Zustände und die anschließende Dissoziation und Ionisation in die Fragmentionen.

Die Erweiterung der Apparatur für die simultane Messung positiver und negativer Ionen bietet heutzutage die Möglichkeit nicht nur durch die Messung positiver Ionen Rückschlüsse auf eine Ionenpaarfragmentation zu schließen,<sup>25</sup> sondern zusätzlich die erzeugten Anionen zustandsselektiv zu detektieren. Durch die Installation starker Neodym-Permanentmagnete werden die Photoelektronen, im Gegensatz zu PIPECO-Messungen,<sup>26–30</sup> der Detektion vorenthalten, wodurch der in Abb. 1.1.1 dargestellte Reaktionspfad (5) ungestört als Unikat der Chloranionenenerzeugung dient. Die Abbildung 1.1.1 veranschaulicht allgemein die Vielfalt der Reaktionspfade, die mittels drei oder vier Photonen zu den Ionenfragmenten führen, wobei zu berücksichtigen ist, dass jedes Fragment (mit Ausnahme von (5)) je nach

# 1 Einleitung

---

verwendeter Anregungswellenlänge mit einer Vielzahl von Geschwindigkeits- und Winkelverteilungen auftritt.

Die Aufschlüsselung dieser komplexen Fragmentationsvorgänge wird in dieser Arbeit qualitativ und quantitativ realisiert und die Beteiligung superangeregter Molekülzustände ausgiebig diskutiert. Als zusätzlicher Aspekt wird der Einfluss des zeitlichen Laserpulsprofils auf die Reaktionsdynamik der Produktausbeute diskutiert und die endliche Lebensdauer intermediärer Zustände bei der Bestimmung der Absorptionsquerschnitte berücksichtigt.

## 2 Theorie und Methoden

### 2.1 Spektroskopie

Die Spektroskopie ist eine der grundlegendsten physikalischen Analysemethoden für chemische Substanzen. Die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie bildet dabei das Fundament und die Detektion des Produktes aus der Wechselwirkung ist eine von vielen weiteren wichtigen Bestandteilen der Spektroskopie. Die in dieser Arbeit verwendete Kombination aus der Multiphotonenabsorptionsspektroskopie und der Massenspektrometrie unterscheidet sich von ihren nahen Verwandten, wie z. B. der Fluoreszenz-, IR- oder der Beugungsspektroskopie dadurch, dass statt Lichtquanten Molekülionen und deren Fragmente detektiert werden. Es ist dabei erforderlich, dass der Analyt durch eine geeignete Methode präpariert wird (siehe Kapitel 3.2.1). Die verwendete resonanzverstärkte Multiphotonenionisation (siehe Kapitel 2.2) zählt zu den sog. weichen und vor allem selektiven Ionisationsmethoden. Sie verläuft über einen resonanten Zwischenzustand, in der Regel einen elektronisch angeregten Zustand des Analyten. Um die Anregung in einen von zumeist sehr vielen möglichen angeregten Zuständen zu bewirken, muss das Licht eine spezifische Energie besitzen, die genau einer der Anregungsenergien des Moleküls gleicht. Welche angeregten Zustände ein Molekül besitzt und welche davon in Frage kommen, wird in den folgenden Kapiteln erläutert.

### 2.1.1 Molekülspektroskopie

Ein jedes Molekül besteht aus seinen elementaren Bestandteilen, den Atomkernen und den sich dazwischen bewegendenden Elektronen. Je nach Lage all dieser Komponenten zueinander ergeben sich unterschiedliche, sogenannte innere Energien. Oder in anderen Worten: Das Spektrum der energetischen Zustände eines jeden Moleküls wird durch die Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung gegeben.

$$\hat{H}\Psi = (\hat{T} + \hat{V})\Psi = E\Psi \quad (2.1.1)$$

$\hat{H}$ , der Hamiltonoperator oder Energieoperator kann in  $\hat{T}$  und  $\hat{V}$  zerlegt werden, die Operatoren für die kinetische bzw. potentielle Energie aller Elektronen und Kerne.  $\Psi_{(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)}$  ist die Wellenfunktion des Moleküls und abhängig von der Position aller Elektronen  $\vec{r}_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots n$ ) und aller Atomkerne  $\vec{R}_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, 3, \dots N$ ). Die kinetische Energie  $\hat{T}$  setzt sich additiv aus der kinetischen Energie der Elektronen  $\hat{T}_e$  und der kinetischen Energie der Kerne  $\hat{T}_K$  zusammen, wobei zu erwähnen ist, dass durch geeignete Koordinatentransformation, bei der der Ursprung im Masseschwerpunkt des Moleküls liegt, die Translation des Moleküls entfällt. Die potentielle Energie  $\hat{V}$  setzt sich zusammen aus der Summe dreier Coulombwechselwirkungen. Diese sind die Abstoßung der Kerne  $\hat{V}_{KK}$ , die Abstoßung der Elektronen  $\hat{V}_{ee}$  und die Anziehung zwischen Elektronen und Kernen  $\hat{V}_{eK}$ . Die Lösung der Schrödingergleichung für Mehrelektronensysteme, wie z. B. das NO-, HCl- oder DCl-Molekül kann nicht mehr analytisch bestimmt werden. Es sind numerische Verfahren notwendig, die viel Rechenleistung erfordern. Um die Berechnungen zu erleichtern, wird die Born-Oppenheimer-Näherung (BO-Näherung) bzw. die adiabatische Näherung angewandt. Die BO-Näherung vernachlässigt die Kopplung zwischen den Kernen und den Elektronen vollständig. Damit wird die Molekülwellenfunktion als Produkt aus einer Elektronenwellenfunktion und einer Kernwellenfunktion gebildet (siehe Gleichung 2.1.2). Der molekulare Hamiltonoperator  $\hat{H}$  wird unterteilt in den Operator  $\hat{H}_e$  für die Elektronenwellenfunktion und den Operator  $\hat{H}_K$  für die Kernwellenfunktion.

$$\Psi_{(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)} = \phi_{(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)} \cdot \chi_{(\vec{R}_\alpha)} \quad (2.1.2)$$

$$\hat{H}_e \phi_{(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)} = E_n \phi_{(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)} \quad (2.1.3)$$

$$\hat{H}_K \chi_{(\vec{R}_\alpha)} = E_{n,k} \chi_{(\vec{R}_\alpha)} \quad (2.1.4)$$

## 2 Theorie und Methoden

---

Die elektronische Wellenfunktion  $\phi_{(\vec{r}_l, \vec{R}_\alpha)}$  wird für feste Kernkonfigurationen bestimmt und liefert die Elektronenenergie  $E_n$  für den elektronischen Zustand  $|n\rangle$ . Der dazugehörige Hamiltonoperator  $\hat{H}_e$  setzt sich aus der kinetischen Energie der Elektronen  $\hat{T}_e$ , und den potentiellen Energien  $\hat{V}_{ee, eK, KK}$  zusammen. Die Kernwellenfunktion  $\chi_{(\vec{R}_\alpha)}$  wird für einen elektronischen Zustand  $|n\rangle$  bestimmt, wobei der Hamiltonoperator  $\hat{H}_K$  die kinetische Energie der Kerne  $\hat{T}_K$  und die Energie  $E_n$  aus 2.1.3, also die gesamte potentielle Energie des starren Moleküls plus die über alle Elektronenbewegungen gemittelte kinetische Energie enthält.

$$(\hat{T}_K + E_n)\chi_{(\vec{R}_\alpha)} = E_{n,v,J} \chi_{(\vec{R}_\alpha)} \quad (2.1.5)$$

Durch die Separation der Kern- und Elektronenwellenfunktion werden die Energieterme für die Vibration und Rotation  $E_{v,J}$  des elektronischen Zustandes  $n$  erkenntlich. Die Anteile der Energien  $E_n$ ,  $E_v$  und  $E_J$  an der gesamten inneren Energie kann wie folgt approximativ abgeschätzt werden. Das Verhältnis aus der Schwingungsenergie der Elektronen  $E_{el}^V$  zur Schwingungsenergie der Kerne  $E_{Kern}^V$  wird über den quantenmechanischen Term  $E_a^V = \hbar\omega_a = \hbar\sqrt{k/m_a}$  bestimmt und ist demnach proportional zu  $\sqrt{m_K/m_e}$ , mit  $m_e$  der Elektronenmasse,  $m_K$  der reduzierten Masse der Kerne und  $k$  der Kraftkonstante des Moleküls. Der Vergleich der Rotationsenergie des Moleküls zur vereinfacht angenommenen Kreisbahnbewegung des Elektrons ist über den Bahndrehimpuls mit  $E_a^R = \frac{\bar{L}^2}{2I_a} = \frac{\bar{L}^2}{2m_a\bar{r}^2}$  gegeben und zeigt die Proportionalität:  $\frac{E_e^R}{E_K^R} \sim \frac{m_K}{m_e}$ .

Eine Anregungsenergie  $E_n$  des Elektrons von  $40000 \text{ cm}^{-1}$  bedeutet eine Vibrationsenergie  $E_v$  von  $500 \text{ cm}^{-1}$  bis  $2000 \text{ cm}^{-1}$  und eine um zwei Größenordnungen kleinere Rotationsenergie  $E_J$  von etwa  $2 \text{ cm}^{-1}$  bis  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Abschätzungen besagen, dass die Einphotonenanregung zwischen zwei elektronischen Zuständen im ultravioletten und sichtbaren Spektrum liegt. Für die Vibrationsanregung sind Photonen des Infrarotbereichs von Nöten und für die reine Rotationsanregung werden Photonen des Mikrowellenbereichs / FIR verwendet.

Die großen Unterschiede der Energieterme für elektronische-, vibratorische- und rotatorische Zustände ermöglicht die additive Zusammensetzung des Spektrums aus den ungekoppelten Bewegungen aller Bestandteile.

$$E_{n,v,J} = E_n + E_v + E_J \quad (2.1.6)$$

### 2.1.2 Nichtadiabatische Störungsterme

Es wird in diesem Kapitel gezeigt, dass die nichtadiabatische Betrachtung unter Berücksichtigung von Kopplungseffekten zwischen energetisch nah beieinanderliegenden Zuständen oder sich gar kreuzenden Potentialen notwendig ist, um die in dieser Arbeit durchgeführten Anregungen und speziell die Dissoziationen genauer zu verstehen.

Die Kopplung wird mathematisch durch eine Störungsrechnung beschrieben. Der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  wird als Summe aus dem Operator des ungestörten Systems und einem Störoperator gebildet.  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_S$ , wobei  $\hat{H}_S$  dem Operator der kinetischen Energie der Kerne  $\hat{T}_K$  entspricht. Eingesetzt in die Schrödingergleichung 2.1.1 ergibt sich für  $\hat{H}_0$  die Energie  $E_n$ . Der Störoperator  $\hat{H}_S$  wirkt sowohl auf die Kern- als auch auf die Elektronenwellenfunktion und ergibt unter Berücksichtigung der Produktregel die Terme:

$$\begin{aligned} & \int \phi_n^* \hat{H}_S \chi_{(\vec{R}_\alpha)} \phi_m d\tau_e + \int \phi_n^* \hat{H}_S \phi_m d\tau_e \chi_{(\vec{R}_\alpha)} - \frac{\hbar^2}{2} \int \phi_n^* \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \frac{\partial}{\partial R_\alpha} \phi_m d\tau_e \frac{\partial}{\partial R_\alpha} \chi_{(\vec{R}_\alpha)} \\ &= \hat{H}_S \chi_{(\vec{R}_\alpha)} + \sum_m c_{nm} \chi_{n,(\vec{R}_\alpha)} \end{aligned} \quad (2.1.7)$$

Der erste Summand entspricht Gleichung 2.1.4 aus der BO-Näherung. Die Koeffizienten  $c_{nm}$  im zweiten Summanden heißen Kopplungsmatrixelemente, die die Stärke der Kopplung zwischen Elektronen- und Kernbewegung beschreiben. Werden zusätzlich zur BO-Näherung (erster Summand) die Diagonalglieder  $c_{nn}$  für die Beschreibung des Moleküls verwendet, spricht man von der adiabatischen Näherung. Dieser Korrekturterm ist von der Masse der Kerne abhängig und berücksichtigt deshalb die Energieunterschiede der Isotopologe. Die weitaus interessanteren Kopplungen werden durch die Nichtdiagonalglieder  $c_{nm}$  beschrieben. Wenn diese nicht mehr vernachlässigt werden dürfen, bricht die BO-Näherung zusammen, d.h. die Kern- und Elektronenbewegungen sind nicht mehr voneinander zu trennen. Um dies zu veranschaulichen eignet es sich die Stärke der Störung  $\hat{H}_S$  durch einen Parameter  $\lambda \cdot T_K$  zu beschreiben und die Kernwellenfunktion in ein vollständig orthonormiertes System nach  $\lambda$  zu entwickeln.

$$x_n = x_n^{(0)} + \lambda x_n^{(1)} + \lambda^2 x_n^{(2)} + \lambda^3 x_n^{(3)} \dots \quad (2.1.8)$$

Werden die Energieterme analog nach  $\lambda$  entwickelt, folgt aus dem Vergleich für gleiche Potenzen von  $\lambda$  eine Reihe von Energietermen.

## 2 Theorie und Methoden

---

$$E_n = E_{n,k} + c_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{W_{nm} \cdot W_{mn}}{E_n - E_m} + O(\lambda^3) + \dots \quad (2.1.9)$$

mit  $W_{nm} = \int \phi_n^* \hat{T}_K \phi_m d\tau_e$  dem Matrixelement des Störoperators  $\hat{H}_S$ . Der erste Summand beschreibt wieder das ungestörte System, der zweite Summand beschreibt die adiabatische Korrektur zur BO-Näherung und der dritte Term beschreibt die Kopplung zwischen elektronischen Zuständen, die umso stärker wird, je kleiner der Energieunterschied ist. Die Terme höherer Ordnung beschreiben unter anderem die Kopplung der elektronischen Zustände durch Rotation des Moleküls. Werden  $E_n$  und  $E_m$  gleich, handelt es sich um ein entartetes Zweizustandssystem, d.h. es kreuzen sich die Potentiale. Die Energien dieser Potentiale werden durch Diagonalisierung der Matrixelemente zu den Energien

$$E_{n,m}^Z = \frac{E_n + E_m}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_n - E_m}{2}\right)^2 + |W_{nm}|^2} \quad (2.1.10)$$

berechnet. Diese „gestörten“ Potentiale beschreiben den adiabatischen Potentialverlauf einer vermiedenen Kreuzung, wie sie auch im elektronisch angeregten B  $^1\Sigma^+$  Zustand des HCl- und DCI-Moleküls zu finden ist. Die Bezeichnung „gestört“ ist leicht missverständlich, denn es handelt sich nach der Störungsrechnung um eine Korrektur der Beschreibung des Moleküls und die aus der Rechnung hervorgehenden gekoppelten Wellenfunktionen und Energieterme entsprechen sehr viel mehr den aus der Messung gewonnenen Spektren.

### 2.1.3 Die Spektroskopie zweiatomiger Moleküle

Der Unterschied der Spektren der Isotopologe HCl und DCl ist durch den Massenunterschied des Kerns gegeben. Die energetischen Unterschiede werden maßgeblich durch das Diagonalelement der Kopplungsmatrixelemente beschrieben. Diese bewirken eine Verschiebung der Potentiale entlang der Ordinate bzw. der Energieachse. Aufgrund der bestehenden Ähnlichkeit der Spektren werden in diesem Kapitel alle Gemeinsamkeiten exemplarisch am HCl-Molekül beschrieben und die Unterschiede in Kap. 2.1.3.1 hervorgehoben.

Lineare Moleküle besitzen im Gegensatz zu Atomen eine zylindrische Symmetrie. Die Bewegung der Elektronen ist nicht mehr kugelsymmetrisch, der Bahndrehimpuls  $L$  nicht zeitlich konstant und damit keine gute Quantenzahl mehr. Das elektrostatische Feld der Atomkerne bewirkt im Hund'schen Kopplungsfall  $a$  (siehe Abb. 2.1.1 a) eine Präzession des Bahndrehimpulses um die Molekülachse. Ausschließlich die Projektion  $M_L$  auf die Kernverbindungsachse bleibt zeitlich unverändert. Der Bahndrehimpuls hat dabei  $2L+1$  Präzessionsmöglichkeiten mit  $M_L = L, L-1, L-2, \dots, -L$ , wobei die Elektronenbewegungen mit entgegengesätzlicher Richtung,  $M_L$  und  $-M_L$ , die gleiche Energie besitzen, also entartet sind. Der Betrag  $|M_L|$  ist als neue Quantenzahl  $\Lambda$  definiert und kann folglich die Werte  $0, 1, 2, \dots, L$  annehmen. Die Bezeichnung der Quantenzustände wird mit den griechischen Lettern,  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$  vorgenommen. Bei Eielektronensystemen werden dem  $\lambda = |M_L|$  analog zu  $\Lambda$  kleine griechische Buchstaben  $\sigma, \pi, \delta, \dots$  zugeordnet. Diese werden unter anderem für die Bezeichnung der Molekülorbitale linearer Moleküle verwendet. Der nichtentartete  $\Sigma$ -Zustand wird zusätzlich mit einem hochgestellten  $+$  (symmetrisch) oder  $-$  (antisymmetrisch) versehen, je nach Symmetrie der Wellenfunktion bei einer Spiegelung an einer beliebigen Ebene durch die Bindungsachse.

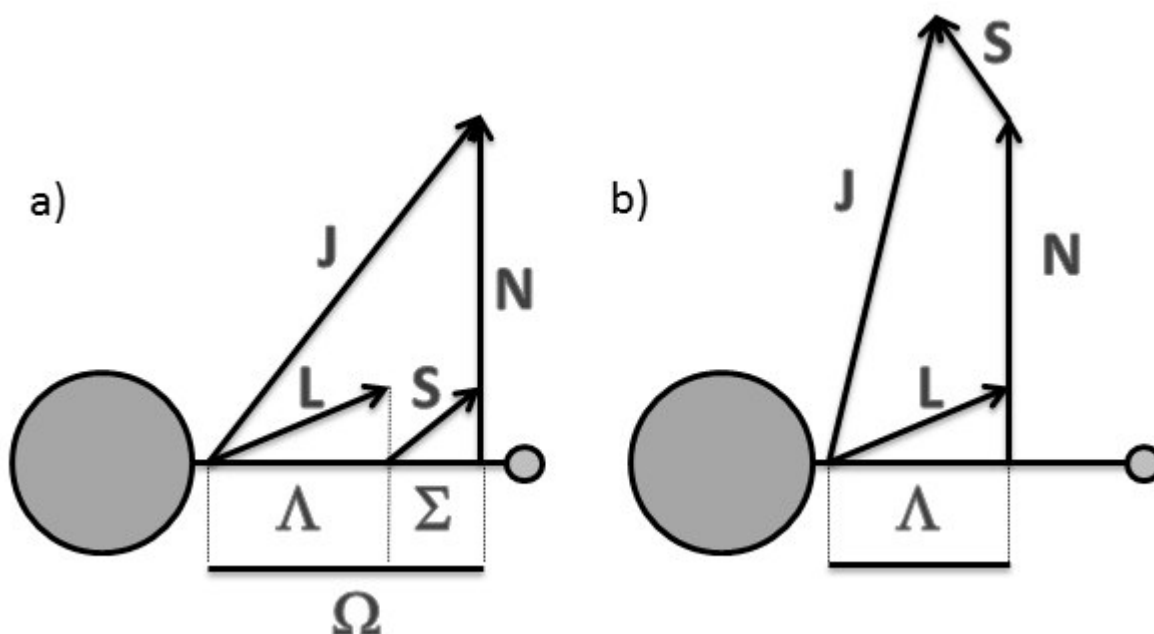
Die Präzession des Bahndrehimpulses induziert ein magnetisches Feld entlang der Molekülachse, welches bei schwacher Spin-Bahn-Wechselwirkung (Hund'scher Fall  $a$ ) eine Präzession des Gesamtspins  $S$  um die gleiche Achse bewirkt. Die Projektion des Gesamtspins auf die Molekülachse wird analog mit  $\Sigma$  bezeichnet. Der Betrag der Summe aus  $\Lambda$  und  $\Sigma$  ist  $\Omega$ , der elektronische Gesamtdrehimpuls entlang der Kernverbindungsachse. Er entspricht der Projektion des Gesamtdrehimpulses  $M_J$  auf die Molekülachse. Die Multiplizität  $M = 2S+1$  ergibt sich aus dem Gesamtspin  $S$  und beschreibt die Richtungsquantelung des Spinvektors



bezüglich einer ausgezeichneten Achse. Aus diesen spektroskopischen Notationen ergibt sich das Termsymbol zu  $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$ .

Für eine eindeutige Unterscheidbarkeit der elektronischen Zustände mit gleicher Symmetrie wird vor das Termsymbol für den Grundzustand ein X geschrieben. Die angeregten Zustände mit der gleichen Multiplizität werden in energetischer Reihenfolge alphabetisch mit A, B, C,..., bei unterschiedlicher Multiplizität zum Grundzustand mit a, b, c,... bezeichnet. Bei der Bezeichnung der ionischen Zustände fängt die Buchstabenvergabe wieder von vorne an, sodass der ionische Grundzustand mit X und der erste angeregte ionische Zustand mit A etc. bezeichnet werden.

Bei einer Abwesenheit des Bahndrehimpulses ist  $\Lambda$  nicht mehr definiert und es gibt kein induziertes magnetisches Moment entlang der Kernachse, was bedeutet, dass der Spinvektor nicht an die Molekülachse gebunden ist. Der Gesamtdrehimpuls  $J$  ergibt sich damit aus der reinen Molekülrotation und dem daran gekoppelten Spinvektor. Es handelt sich um den Hund'schen Kopplungsfall *b* (siehe Abb. 2.1.1 b), der für die Zustände mit vorhandenem Bahndrehimpuls ebenso an Relevanz gewinnt, wenn die Molekülrotation groß und dadurch der Spin von der Molekülachse „entkoppelt“ wird.



**Abb. 2.1.1:** a) Hund'scher Kopplungsfall a. b) Hund'scher Kopplungsfall b. Die Beschreibung erfolgt im Text.

## 2 Theorie und Methoden

---

Das HCl- und damit auch das DCl-Molekül haben die Grundzustandselektronenkonfiguration

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(4\sigma)^2 \quad (5\sigma)^2(2\pi)^4(6\sigma^*)^0$$

mit den Valenzelektronen  $5\sigma$  und  $2\pi$ . Das  $6\sigma^*$ -Orbital ist antibindend und entstammt der Atomorbitalkombination aus dem  $1s$ -Orbitals des Wasserstoffs und dem  $3p_z$ -Orbital des Chlors. Das dazugehörige Termsymbol ist  $X \ ^1\Sigma^+$ . Der ionische Grundzustand  $X \ ^2\Pi_\Omega$  hat die Elektronenkonfiguration:

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(4\sigma)^2 \quad (5\sigma)^2(2\pi)^3(6\sigma)^0$$

Dem ersten angeregten ionischen Zustand  $A \ ^2\Sigma^+$  wird statt des  $2\pi$ – ein  $5\sigma$ -Elektron entfernt:

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(4\sigma)^2 \quad (5\sigma)^1(2\pi)^4(6\sigma)^0$$

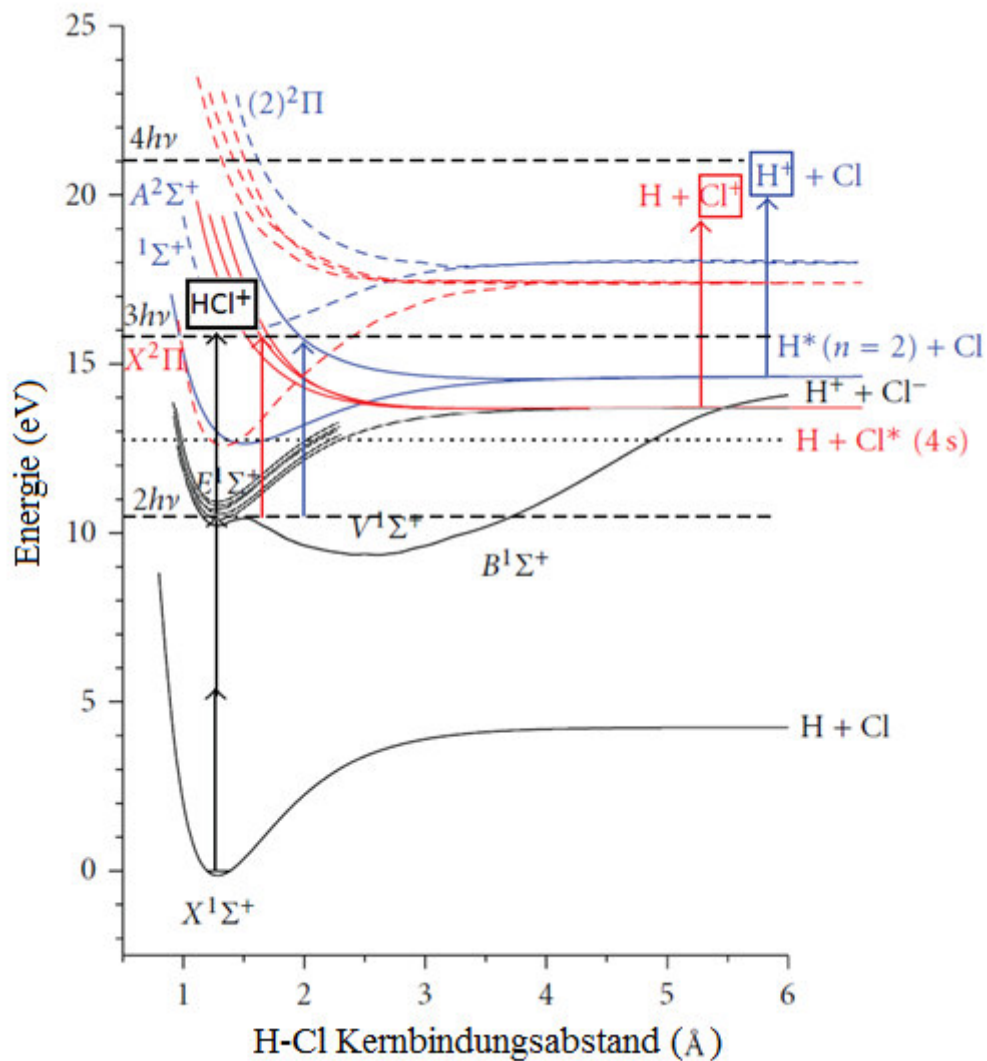
Die Abbildung 2.1.2 zeigt eine kleine Auswahl an elektronischen Potentialkurven, die eine Relevanz für diese Arbeit aufweisen und einen Überblick über deren energetische Lage verschaffen sollen.

Die Pfeile repräsentieren die Photonenabsorption und führen zu den gestrichelten Zwei- bzw. Dreiphotonenenergien. In den kleinen Kästchen werden bereits die zu erwartenden Produkte der resonanzverstärkten Multiphotonenionisation angezeigt. Die rot gestrichelten Kurven sind der gebundene ionische Grundzustand  $X \ ^2\Pi_{3/2}$  bzw. ionische, repulsive Potentiale, die zum gleichen Dissoziationszustand mit einem elektronisch angeregten Chloratom führen. Entsprechend gehören die blau gestrichelten Kurven zum ersten angeregten ionischen Zustand  $A \ ^2\Sigma^+$  bzw. zum ionischen, repulsiven Potential  $(2)^2\Pi$ , welche mit zunehmendem Kernabstand zu den Dissoziationsprodukten mit angeregtem Wasserstoffatom konvergieren.

Die Schar der schwarzen, angedeuteten Potentiale im Bereich der Zweiphotonenenergie verbildlicht die Vielzahl von Rydbergzuständen, die in diesem Energieregime zu finden sind (vgl. auch Abb. 2.1.3). Das Ionenpaarpotential  $V \ ^1\Sigma^+$  besitzt die Elektronenkonfiguration

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(4\sigma)^2 \quad (5\sigma)^1(2\pi)^4(6\sigma)^1$$

und ist mit einer nominellen Bindungsordnung von null nur über Coulombkräfte gebunden und besitzt einen Gleichgewichtsbindungsabstand von  $2.512 \text{ \AA}$ .<sup>32</sup>

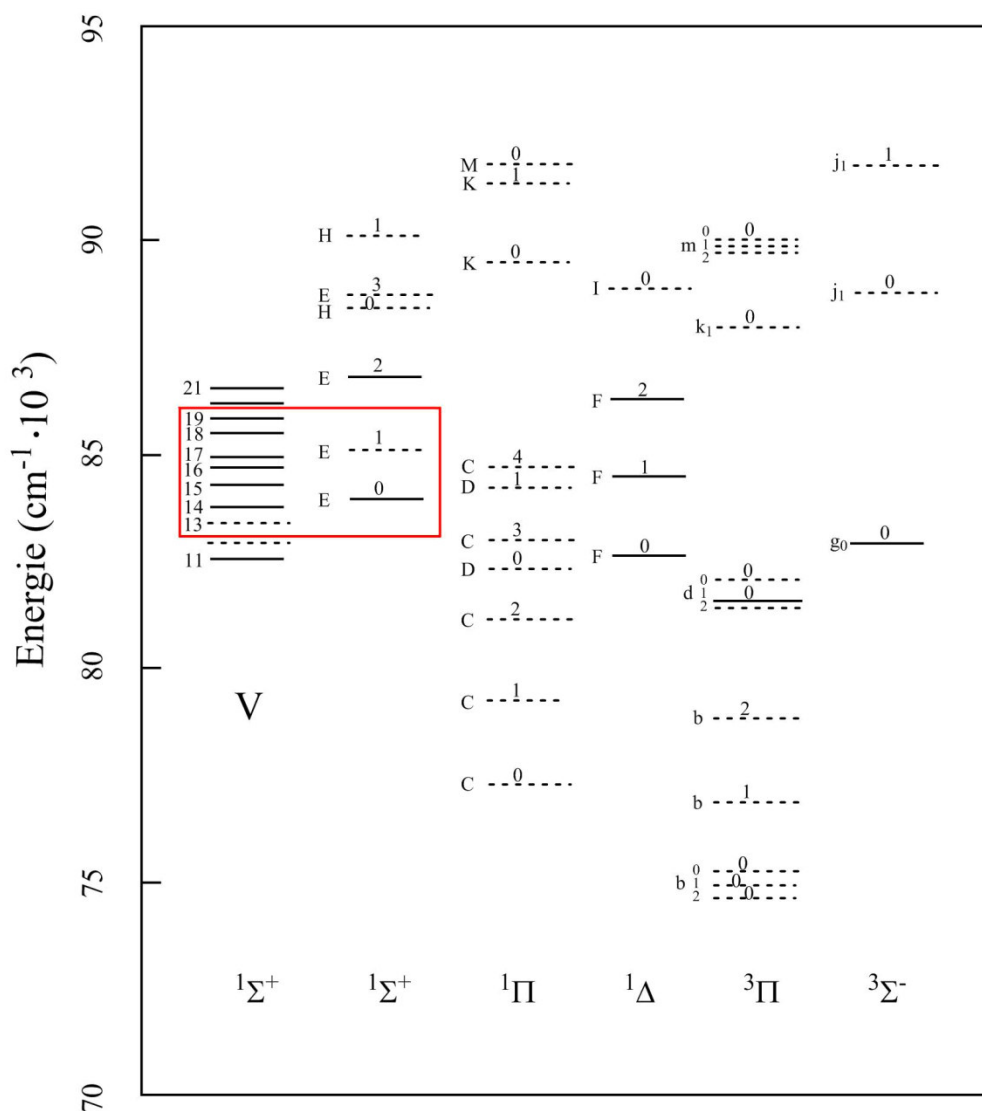


**Abb. 2.1.2:** Schematische Repräsentation der Potentialkurven des HCl-Moleküls. Das Doppelminimumpotential  $B^1\Sigma^+$  bildet die Grundlage der Photoabsorption (blaue und rote Pfeile) bei großem Bindungsabstand und die daraus resultierende starke Fragmentierung. Die Abbildung ist adaptiert aus Maul et al..<sup>31</sup>

Es bildet mit dem Rydbergzustand  $E^1\Sigma^+$  das Doppelminimumpotential  $B^1\Sigma^+$  und hat eine besondere Funktion, zumal die Absorption des dritten Photons aus einer Molekülkonfiguration mit großen Kernabständen erfolgen kann und eine mannigfaltige und komplexe Dissoziationsdynamik ermöglicht.<sup>2,13,25,33–36</sup>

### 2.1.3.1 Das DCl-Molekül

Callaghan et al. und Dagdigian et al. verwenden in den 80er Jahren erstmals die resonanzverstärkte Multiphotonenionisationsmethode am DCl-Molekül und tabellieren Zweiphotonenenergien zahlreicher Valenz- und Rydbergzustände sowie dazugehörige Rotationskonstanten  $B_v$  und  $D_v$ .<sup>12,23</sup> Die Vielzahl der Molekülzustände wird in Abbildung 2.1.3 verdeutlicht. Es zeigt für den Energiebereich von  $70.000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $95.000 \text{ cm}^{-1}$  die gefundenen Bandensysteme mit der jeweiligen Termbezeichnung und dem dazugehörigen Schwingungsquant. Der rote Kasten symbolisiert den in dieser Arbeit vermessenen Energiebereich und die beobachteten Energieniveaus.

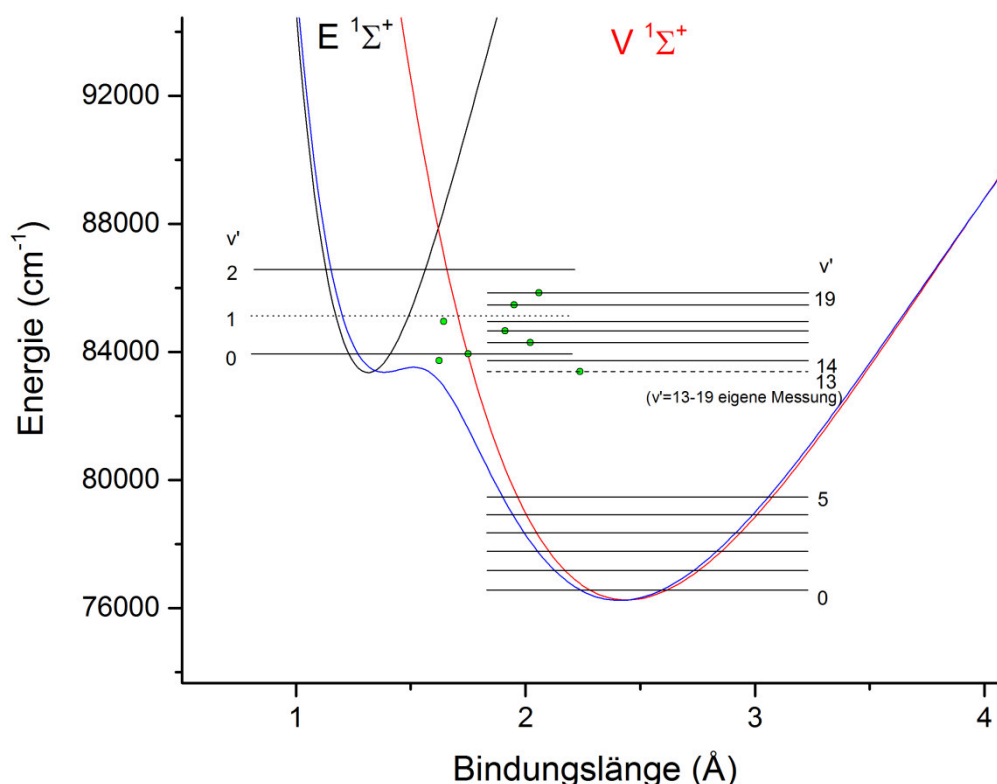


**Abb. 2.1.3:** Energieniveaus des DCl-Moleküls mit Termbezeichnung im Energiebereich von  $70000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $95000 \text{ cm}^{-1}$ , adaptiert aus Callaghan et al.<sup>12</sup>. Der rote Kasten markiert die in dieser Arbeit untersuchten Energieniveaus.

## 2 Theorie und Methoden

Ein besonderes Augenmerk wird auf den Zustand  $B\ ^1\Sigma^+$  gelegt. Er dient in dieser Arbeit als resonantes Intermediat der (2+1) resonanzverstärkten Multiphotonenionisation. Der Rydbergzustand E und der Ionenpaarzustand V besitzen die gleiche  $^1\Sigma^+$  Symmetrie und bilden unter Vermeidung der Potentialkreuzung den Mischzustand  $B\ ^1\Sigma^+$ , der das vom HCl-Molekül bereits bekannte Doppelminimumpotential ebenfalls besitzt.<sup>31</sup>

Die in Abbildung 2.1.4 dargestellten Morsepotentiale E und V sind mithilfe der Molekülparameter des DCl-Moleküls erstellt. Das Potential  $B\ ^1\Sigma^+$  (blaue Kurve) wird aus einer Störungsrechnung der ungestörten, diabatischen Potentiale<sup>37</sup> E und V erstellt, wobei der Störterm W (vgl. Gl. 2.1.10) so gewählt wird, dass das Barrierepotentialmaximum unterhalb des REMPI-intensiven Vibrationsniveaus  $v' = 14$ , aber oberhalb des REMPI-schwachen Vibrationsniveaus  $v' = 13$  liegt. Die Potentialschwelle liegt damit zwischen  $30\text{ cm}^{-1}$  und  $380\text{ cm}^{-1}$  oberhalb des Potentialminimums des adiabatischen E-Potentials.



**Abb. 2.1.4:** Ionenpaarpotentialkurve des DCl-Moleküls. Schwarz und rot dargestellt sind die aus Molekülparametern erstellten Morsepotentiale der Zustände  $E\ ^1\Sigma^+$  und  $V\ ^1\Sigma^+$ . Die blaue Kurve beschreibt das Doppelminimumpotential  $B\ ^1\Sigma^+$ .

## 2 Theorie und Methoden

Die Schwingungsgrundzustände des Ionenpaarpotentials  $V$  stammen aus RKR-Rechnungen von Coxon et al.<sup>38</sup>. Die grünen Punkte symbolisieren zu jedem Vibrationszustand den aus den Rotationskonstanten abgeleiteten Gleichgewichtsbindungsabstand. Der Zustand  $E\ ^1\Sigma^+$ ,  $v'=1$  (gepunktet) ist mit der Multiphotonenionisationstechnik nicht aufzuspüren.<sup>12</sup> Aus den Arbeiten von Callaghan et al. lässt sich ein Potentialniveau von  $85130\text{ cm}^{-1}$  abschätzen.<sup>12</sup> Aus den DCI-Molekülkonstanten von Huber und Herzberg berechnet sich die Potentialenergie des ersten schwingungsangeregten Zustands zu  $85131.8\text{ cm}^{-1}$ .<sup>32</sup> Die DCI-Termenergien der zweiphotonenangeregten Zwischenzustände, die in dieser Arbeit relevant sind, werden in der folgenden Tabelle 2.1.1 zusammengefasst.

**Tab. 2.1.1:** Termenergien (in  $\text{cm}^{-1}$ ) relevanter, elektronischer Zustände im Schwingungszustand und Rotationsgrundzustand ( $v', J'=0$ ) des DCI-Moleküls im Energieregime von  $83000\text{ cm}^{-1}$  bis  $86000\text{ cm}^{-1}$ .

Übergangszustand	Termenergie	Quelle
$g\ ^3\Sigma^-, v' = 0$	83134.90	Liyanage et al. <sup>37</sup>
$V\ ^1\Sigma^+, v' = 13$	83389.40	Liyanage et al. <sup>37</sup>
$V\ ^1\Sigma^+, v' = 14$	83739.10	Liyanage et al. <sup>37</sup>
$E\ ^1\Sigma^+, v' = 0$	83948.53	Liyanage et al. <sup>37</sup>
$V\ ^1\Sigma^+, v' = 15$	84298.20	Liyanage et al. <sup>37</sup>
$V\ ^1\Sigma^+, v' = 16$	84663.05	Dagdigian et al. <sup>23</sup>
$V\ ^1\Sigma^+, v' = 17$	84953.00	Dagdigian et al. <sup>23</sup>
$E\ ^1\Sigma^+, v' = 1$	85131.8	Huber, Herzberg <sup>32</sup>
$V\ ^1\Sigma^+, v' = 18$	85479.37	Dagdigian et al. <sup>23</sup>
$V\ ^1\Sigma^+, v' = 19$	85843.84	Dagdigian et al. <sup>23</sup>

### 2.1.4 Anregungswahrscheinlichkeiten / Übergangsdipolmatrixelemente

Aus den Arbeiten von A. Einstein kennen wir die Einsteinkoeffizienten  $B_{12}$ ,  $B_{21}$  und  $A_{21}$  für die Beschreibung der Absorption, der induzierten Emission und der spontanen Emission. Sie sind bei der in Kapitel 2.1 bereits genannten, grundlegenden Wechselwirkung aus Licht und Molekül genauso wichtig wie die spektrale Strahlungsdichte  $\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$  für thermische Strahlungsfelder. Zusammen beschreiben sie die Wahrscheinlichkeit pro Sekunde und pro Molekül ein Photon mit der Frequenz  $\nu = \Delta E_{1,2} / h$  aufzunehmen.

$$\frac{dW_{1,2}}{dt} = B_{1,2} \cdot \rho(\nu) \quad (2.1.11)$$

Der Zusammenhang zur Anregung eines Moleküls aus einem elektronischen Zustand  $|1\rangle$  in einen elektronisch, vibratorisch und rotatorisch angeregten Zustand  $|2\rangle$  wird durch das Übergangsdipolmoment beschrieben.

$$\langle \mu_{1,2} \rangle = \int \psi_1^* \boldsymbol{\mu} \psi_2 d\tau \quad (2.1.12)$$

Die Integration erfolgt über alle drei Raumkoordinaten  $d\tau = dx dy dz$ , bzw.  $r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\phi$  in Polarkoordinaten.  $\boldsymbol{\mu}$  ist der quantenmechanische Operator des Übergangsdipolmoments.

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i \quad (2.1.13)$$

$q_i$  und  $\mathbf{r}_i$  beschreiben die Ladung bzw. den Positionsvektor des  $i$ -ten Partikels sowohl der Elektronen als auch der Kerne. Das Quadrat des Betrags von  $\langle \mu_{1,2} \rangle$  ist die Anregungswahrscheinlichkeit und steht mit dem Einsteinkoeffizienten  $B_{1,2}$  im direkten Zusammenhang.

$$B_{1,2} = \frac{2\pi^2}{3\epsilon_0 h^2} |\langle \mu_{1,2} \rangle|^2 \quad (2.1.14)$$

Einsetzen von Gleichung (2.1.13) in (2.1.14) unter Verwendung der Elementarladung  $e$  ergibt:

$$B_{1,2} = \frac{2\pi^2 e^2}{3\epsilon_0 h^2} |\langle R_{1,2} \rangle|^2 \quad (2.1.15)$$

Der hier beschriebene Absorptionskoeffizient ist direkt proportional zum Quadrat des Matrixelements  $\langle R_{1,2} \rangle$ . Weiterhin ist  $|\langle R_{1,2} \rangle|^2 \sim \sigma_o$ , dem integralen Absorptionsquerschnitt und  $|\langle R_{1,2} \rangle|^2 \sim f_{1,2}$ , der einheitenlosen Oszillatorstärke des Anregungsübergangs.

## 2 Theorie und Methoden

---

Die Dipolübergänge zwischen Schwingungsrotationsniveaus  $|1\rangle = (v'', J'') \rightarrow |2\rangle = (v', J')$  in verschiedenen elektronischen Zuständen  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  werden durch Gleichung 2.1.12 beschrieben. Unter Berücksichtigung der BO-Näherung durch Gleichung 2.1.2 zeigt sich das Matrixelement  $\langle\mu_{1,2}\rangle$  in folgender Form:

$$\begin{aligned}\langle\mu_{1,2}\rangle &= \iint \phi_1^* \chi_1^* (\boldsymbol{\mu}_e + \boldsymbol{\mu}_K) \phi_2 \chi_2 d\tau_e d\tau_K \\ &= \int \chi_1^* [\int \phi_1^* \boldsymbol{\mu}_e \phi_2 d\tau_e] \chi_2 d\tau_K + \int \chi_1^* \boldsymbol{\mu}_K [\int \phi_1^* \phi_2 d\tau_e] \chi_2 d\tau_K\end{aligned}\quad (2.1.16)$$

Dabei sind  $\mu_e$  und  $\mu_K$  die Operatoren des Übergangsdipolmoments der Elektronen bzw. der Kerne und die Integration erfolgt über alle Elektronen ( $d\tau_e$ ) bzw. alle Kerne ( $d\tau_K$ ). Unter Berücksichtigung der Orthogonalitätsbedingungen für verschiedene elektronische Zustände ( $\phi_1 \neq \phi_2$ ) wird das Integral im zweiten Summanden null und das Matrixelement verbleibt:

$$\langle\mu_{1,2}\rangle = \int \chi_1^* \int \phi_1^* \boldsymbol{\mu}_e \phi_2 d\tau_e \chi_2 d\tau_K = \int \chi_1^* \boldsymbol{\mu}_e^{12} \chi_2 d\tau_K \quad (2.1.17)$$

Elektronische Übergänge hängen folglich ab vom Dipolmoment des angeregten Elektrons, deren Wellenfunktion und auch der Wellenfunktion der Kerne. Unter erneuter Verwendung des Produktansatzes und der Kugelkoordinaten wird die Kernwellenfunktion  $\chi$  zu einem Produkt aus Schwingungswellenfunktionen  $\Psi_v(R)$  und Rotationswellenfunktionen  $Y_J^M(\theta, \phi)$ . Damit wird 2.1.17 zu:

$$\langle\mu_{1,2}\rangle = \int \Psi_{v''}^* \boldsymbol{\mu}_e^{12} \Psi_{v'} dR \iint Y_{J''}^{M''}(\theta, \phi) Y_{J'}^{M'}(\theta, \phi) \sin(\theta) d\theta d\phi \quad (2.1.18)$$

Das Betragsquadrat des ersten Integrals wird als Bandenstärke  $S_{v'',v'}$  bezeichnet und gibt die Anregungswahrscheinlichkeit für die gesamte Schwingungsbande an. Das Betragsquadrat des Doppelintegrals, nach Summation über alle magnetischen Zustände  $M$ , ist  $S_{J'',J'}$ , wird als Linienstärke oder auch als Hönl-London-Faktor bezeichnet und gibt die Anregungswahrscheinlichkeit für eine Rotationslinie einer Schwingungsbande an. Hängt  $\boldsymbol{\mu}_e^{12}$  nicht von der Kernkonfiguration ab, kann es vor das Integral gezogen werden und das Betragsquadrat des verbleibenden Integrals der reinen Schwingungsfunktionen wird als  $q_{v'',v'}$  bezeichnet: Der Franck-Condon Faktor. Die Übergangswahrscheinlichkeit von Dipolübergängen kann also in Kurzform durch die Hönl-London-Faktoren, die Franck-Condon-Faktoren und das elektronische Matrixelement beschrieben werden.

$$\langle\mu_{1,2}\rangle = S_{v'',v'} S_{J'',J'} \approx |\boldsymbol{\mu}_e^{12}|^2 q_{v'',v'} S_{J'',J'} \quad (2.1.19)$$



## 2 Theorie und Methoden

---

Für die Beschreibung der Absorption einer linearpolarisierten elektromagnetischen Welle muss noch die Lage des Moleküls zum elektrischen Feldvektor  $\vec{E}_0$  berücksichtigt werden.

$$\langle \mu_{1,2} \rangle = S_{v'',v'} S_{J'',J'} |\vec{r}_0 \cdot \vec{E}_0|^2 \quad (2.1.20)$$

Der Vektor  $\vec{r}_0$  ist der Einheitsvektor in Richtung des Übergangsdipolmoments. Diese Gleichung gibt die Absorptionswahrscheinlichkeit pro Molekül und Sekunde und ist damit äquivalent zu Gleichung 2.1.11.

Einen wichtigen Beitrag für das Verständnis der Spektren sind neben den bis hierhin genannten Anregungswahrscheinlichkeiten auch die sich aus demselben Matricelement ergebenden Auswahlregeln für Dipolübergänge, die temperaturabhängigen, über die Boltzmann-Gleichung beschriebenen Besetzungsdichten  $N_i$  der Zustände  $i$  und die aus der Kernspinstatistik gewichteten Einstellmöglichkeiten der Spins für bosonische und fermionische Kerne. Unter Berücksichtigung all dieser Einflüsse ergeben sich Molekülspektren mit Signalen, die je nach Quantenzustand sehr unterschiedliche Intensitäten aufzeigen oder gar fehlen.

Die Auswahlregeln für elektromagnetische Dipolstrahlung ergeben sich unter der Bedingung, dass das Integral der Gleichung 2.1.12 von null verschieden ist. Es handelt sich dann um erlaubte Übergänge der Einphotonenabsorption. Elektronische Anregungen werden durch das Interkombinationsverbot beschränkt, welches besagt, dass Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Spinmultiplizität  $2S+1$  verboten sind:  $\Delta S = 0$ . Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung im HCl- und DCl-Molekül sind Zweiphotonenanregungen von Singlett- zu Triplettssystemen beobachtbar und das Verbot damit abgeschwächt. Für Rotationsübergänge in elektronischen Spektren gilt mit der Drehimpulserhaltung für die Einphotonenabsorption:  $\Delta J = \pm 1$  und  $\Delta J = 0$ , sofern  $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$  und  $J'' = 0 \leftrightarrow J' = 0$  und zusätzlich  $\Delta J = \pm 2$  für die Zweiphotonenabsorption. Des Weiteren muss sich bei der Absorption eines Photons das Vorzeichen der Wellenfunktion ändern:  $+\leftrightarrow -$ , bzw. erhalten bleiben, wenn zwei Photonen absorbiert werden:  $+\leftrightarrow +$ ,  $-\leftrightarrow -$ .

### 2.2 Photoionisation

Die Photoionisation beschreibt das Herauslösen mindestens eines Elektrons aus einem Atom oder Molekül durch die Wechselwirkung mit einem oder mehreren Photonen. Sie ist in Kombination mit der Massenspektrometrie eine geeignete Nachweismethode für Moleküle und Molekülfragmente. Die einfachste Form bildet die Einphotonionisation, die aus den zu unterscheidenden Wegen der direkten Ionisation und der Autoionisation besteht. Die benötigte VUV-Photonenenergie muss dabei mindestens das Ionisationspotential des jeweiligen Moleküls erreichen, welches typischerweise im Bereich von 9 eV bis 16 eV, bzw.  $72000\text{ cm}^{-1}$  bis  $130000\text{ cm}^{-1}$  oder 140 nm bis 75 nm zu finden ist. Die direkte Ionisation findet durch Anregung eines Valenzelektrons in das Ionisationskontinuum statt. Bei der Autoionisation hingegen kommt es zunächst zu einer Anregung des Moleküls in einen oberhalb der Ionisationsgrenze liegenden, gebundenen und neutralen Zustand, welcher durch innere Umwandlung in den ionischen Zustand übergeht.

Die in den 30er Jahren von Maria Göppert-Mayer theoretisch vorhergesagte Zweiphotonenanregung<sup>39</sup> wird durch die Entwicklung von Rubinlasern in den 60er Jahren erstmals beobachtet. Die Simultanabsorption zweier Photonen erfordert eine hohe Photonenflussdichte, welche über eine Laserstrahlenfokussierung realisiert wird, sodass die Anregung über virtuelle, nicht stationäre Zwischenzustände innerhalb von  $10^{-16}\text{ s}$  stattfinden kann.<sup>40</sup> Die Anregung ist resonant, wenn die Frequenzsumme der Photonen der Anregungsenergie im Molekül entspricht. Zusammen mit der darauffolgenden und zur Ionisation führenden Absorption weiterer Photonen wird dieser Vorgang als resonanzverstärkte Multiphotonenionisation bezeichnet (REMPI - *resonance enhanced multiphoton ionization*). Die Anregung mittels  $n$  Photonen in einen elektronisch angeregten Zustand und die Ionisation mittels  $m$  Photonen wird mit der Schreibweise  $(n+m)$ -REMPI abgekürzt. Die Frequenzen bzw. Wellenlängen der Photonen müssen dabei nicht identisch sein. Mehrfarbenexperimente werden in ihrer Nomenklatur durch den Zusatz 2c für *two color* ergänzt.

Ein großer Vorteil der  $(2+1)$ -REMPI ist die Zustandsspezifität der Zweiphotonenanregung aus definierten Ausgangszuständen in einzelne Rotationsniveaus zumeist schwingungs- und elektronisch angeregter Zustände. Zudem ist die Zweiphotonenanregung im Gegensatz zur Einphotonanregung auf den Fokusbereich beschränkt, wodurch Dissoziationsprozesse aus einem definierbaren Reaktionsvolumen heraus geschehen und eine Vermessung der Dissoziationsvektoren des 3D-Raumes möglich wird. Mithilfe der simultanen Absorption

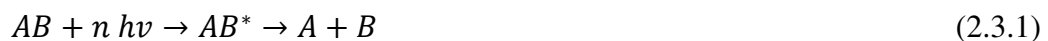
## 2 Theorie und Methoden

---

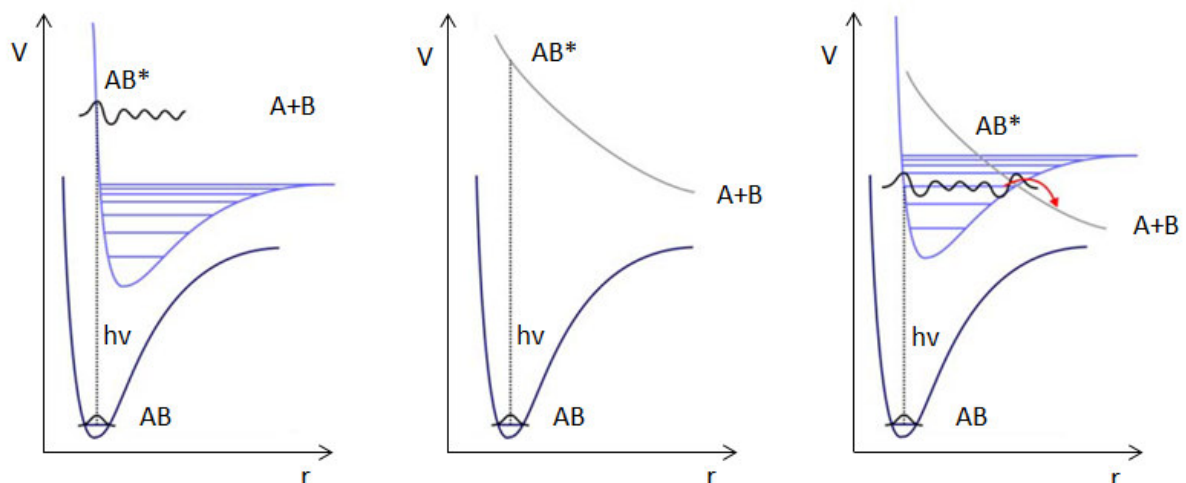
zweier Photonen der halben Frequenz (gegenüber Einphotonanregung) wird die hohe Anregungsenergie ( $> 50000 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $< 200 \text{ nm}$ ) ohne VUV-Photonen erreicht. Eine vollständige Evakuierung des Strahlengangs wird damit umgangen und die Ansprüche an den experimentellen Aufbau minimiert.

### 2.3 Photodissoziationsprozesse

Der Begriff Photodissoziation beschreibt allgemein den Zerfall eines Moleküls nach der Anregung mittels eines oder mehrerer Photonen. Die Anregung erfolgt dabei entweder in ein schwingungsangeregtes Niveau eines bindenden Zustands, dessen Energie oberhalb der Dissoziationsenergie dieses elektronischen Zustandes liegt, oder in einen repulsiven elektronischen Zustand. In beiden dieser Fälle zeigt das Spektrum eine kontinuierliche Absorption, da keine definierten Energiezustände des Moleküls besetzt werden. Durch innere Umwandlung von einem angeregten, bindenden in einen repulsiven Zustand gleicher Multiplizität erfolgt Prädissoziation. In diesem Fall verschmieren die Absorptionspeaks im Spektrum aufgrund der verkürzten Lebensdauer des (Vibrations-)Zustandes. Bei kleinerer oder größerer Energie hingegen können wieder diskrete Übergänge zu erkennen sein, wenn die Schwingungsniveaus keinen Schnittpunkt mehr mit der repulsiven Potentialkurve aufweisen.



Die Überschussenergie ( $E_{ex}$ ) wird über die Freiheitsgrade der Fragmente verteilt und resultiert in kinetischer Energie (Geschwindigkeit der Fragmente) und innerer Energie (Rotation, Vibration und elektronische Anregung der Fragmente).



**Abb. 2.3.1:** Dissoziationsmechanismen. Dissoziation erfolgt nach Anregung in einen Schwingungszustand oberhalb der Dissoziationsenergie (links) oder durch die Anregung in einen repulsiven Zustand (mittig). Prädissoziation kann durch innere Umwandlung erfolgen, wenn der angeregte Zustand  $AB^*$  von einem repulsiven Potential gekreuzt wird (rechts).

## 2 Theorie und Methoden

---

Moleküle mit mehr als zwei Atomen haben für die Dissoziation verschiedene Pfade entlang der mehrdimensionalen Hyperpotentialfläche, wodurch komplexe Zerfallsprozesse auftreten können. Es wird in folgender Abhandlung der Zerfall entlang einer Bindung betrachtet, der Zweikörperzerfall.

$$E_{ex} = E_{kin,A} + E_{in,A} + E_{kin,B} + E_{in,B} \quad (2.3.2)$$

Die Überschussenergie kann leicht aus der investierten Photonenenergie  $h\nu$ , der inneren Energie des gebundenen Ausgangszustandes  $E_{in,AB}$  und der Dissoziationsenergie  $D_{0(A-B)}$  berechnet werden.

$$E_{ex} = h\nu + E_{in,AB} - D_{0(A-B)} \quad (2.3.3)$$

Zusammen mit Gleichung (2.3.2) folgt:

$$h\nu + E_{in,AB} - D_{0(A-B)} = E_{kin,A} + E_{in,A} + E_{kin,B} + E_{in,B} \quad (2.3.4)$$

Dieser Zusammenhang kann durch geeignete Molekülpräparation (siehe Kap. 3.2.1) vereinfacht werden, indem die innere Energie des Ausgangszustandes auf wenige rotationsangeregte Zustände reduziert wird, sodass  $E_{in,AB}$  vernachlässigt werden kann.

$$h\nu - D_{0(A-B)} = E_{kin,A} + E_{in,A} + E_{kin,B} + E_{in,B} \quad (2.3.5)$$

Im Koordinatensystem des Muttermolekülschwerpunktes ( $\vec{p}_{AB} = 0$ ) ist die Impulserhaltung durch die Fragmentierung beschrieben durch:

$$\vec{p}_A + \vec{p}_B = \vec{p}_{AB} = 0 \quad (2.3.6)$$

Folglich gilt ebenso:

$$\vec{p}_A = -\vec{p}_B \quad \text{und} \quad E_{kin,B} = \frac{m_A}{m_B} E_{kin,A} \quad (2.3.7)$$

$\vec{p}$  ist der Impulsvektor und  $m$  die Masse des jeweiligen Fragments. Für die vollständige Beschreibung des Zerfalls ist es deshalb notwendig, sowohl die Quantenzustände der Produkte als auch die dreidimensionalen Zerfallsimpulse aller Fragmente simultan zu vermessen. Um diese Herausforderung zu bewerkstelligen, werden einige im Kapitel 3 beschriebene Bedingungen vorausgesetzt. Dazu gehören, wie schon genannt, die Molekülpräparation zusammen mit einer kollisionsfreien, also luftleeren Umgebung und ein durch kurze Laserpulse gegebenes, zeitlich definierbares Analysesystem und der Detektor.

### 2.3.1 Anisotropie

Die Anisotropie beschreibt im Zuge der Moleküldissoziation die Ungleichmäßigkeit der Winkel- oder Richtungsverteilung der Fragmente. In welche Raumrichtungen das Molekül bevorzugt zerfällt, wird durch die Wahrscheinlichkeit der Anregung des isotrop im Raum verteilten Moleküls, d. h. durch Gleichung 2.1.20 beschrieben. Im Fall von linear polarisiertem Licht werden Moleküle, deren Übergangsdipolmoment parallel zum elektrischen Feldvektor des Laserlichts ausgerichtet ist, am wahrscheinlichsten angeregt.

$$W(\theta_{\mu E}) \sim |\vec{E} \cdot \vec{\mu}|^2 \sim E^2 \cdot \mu^2 \cdot \cos(\theta_{\mu E})^2 \quad (2.3.8)$$

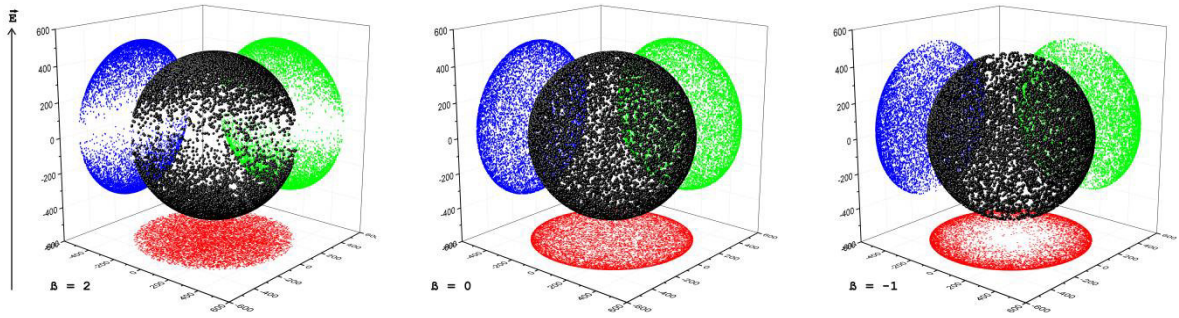
$W(\theta_{\mu E})$  ist die Anregungswahrscheinlichkeit,  $\theta_{\mu E}$  beschreibt den Winkel zwischen dem elektrischen Feld des Lichts  $\vec{E}$  und dem Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}$ . Die Dissoziation erfolgt entlang der Bindungsachse mit der Fragmentgeschwindigkeit  $\vec{v}$ . Der notwendige Zusammenhang der Winkelabhängigkeit zwischen dem Übergangsdipolmoment und der Fragmentgeschwindigkeit wird mithilfe des  $\beta$ -Parameters beschreiben:

$$\beta = 2 P_2(\cos(\theta_{\mu v})) \quad (2.3.9)$$

$\theta_{\mu v}$  ist dabei der Winkel zwischen  $\vec{\mu}$  und  $\vec{v}$  und  $P_2$  das zweite Legendre Polynom  $P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$ . Die möglichen Werte für den  $\beta$ -Parameter sind im Fall des zweiatomigen Moleküls -1 und 2 („senkrecht“  $\equiv 90^\circ$  zwischen  $\vec{\mu}$  und  $\vec{v}$  bzw. „parallel“  $\equiv 0^\circ$  zwischen  $\vec{\mu}$  und  $\vec{v}$ ). Die normierte Wahrscheinlichkeit, nach der Integration über den Azimutwinkel  $\varphi$  gibt:

$$I = \frac{1}{4\pi} (1 + \beta P_2(\cos(\theta_{Ev}))) \quad (2.3.10)$$

Bei Kenntnis der Symmetrie des Ausgangszustands können mithilfe des  $\beta$ -Parameters Rückschlüsse auf die Symmetrie des Endzustands gezogen werden. Ein paralleler Übergang entspricht einer Erhaltung des Gesamtdrehimpulses entlang der Kernverbindungsachse  $\Delta\Omega = 0$ , ein senkrechter Übergang verlangt eine Änderung dessen mit  $\Delta\Omega = \pm 1$ . Gemischte Übergänge in zwei verschiedene Endzustände führen deshalb zu einer Verringerung der Anisotropie. In diesem Fall muss die räumliche Verteilung durch eine Linearkombination von senkrechtem und parallelem Übergang beschrieben werden.



**Abb. 2.3.2:** Simulierte Produktverteilung eines Photofragments mit einer Dissoziationsgeschwindigkeit (460 m/s) für drei  $\beta$ -Parameter (von links nach rechts: 2, 0, -1). Das elektrische Feld  $\vec{E}$  des Dissoziationslasers ist vertikal ausgerichtet.

Abb. 2.3.2 zeigt eine simulierte Fragmentverteilung für die  $\beta$ -Parameter 2, 0 und -1 eines rotationsfreien Moleküls. Die Dissoziation erfolgt nach Einphotonanregung entlang der Bindungsachse und die Verteilung mit  $\beta=2$  ( $\vec{\mu} \parallel \vec{v}$ ) zeigt zwei „Polkappen“ als Häufungspunkte entlang des  $\vec{E}$ -Vektors entsprechend einer  $\cos^2$ -Verteilung (links). Eine isotrope Verteilung erfolgt nach Gleichung 2.3.9, wenn der Winkel zwischen  $\vec{\mu}$  und  $\vec{v}$  im Mittel  $54.74^\circ$  entspricht (mittig) und eine „Doughnut“-Form, oder  $\sin^2$ -Verteilung erfolgt mit  $\beta = -1$  ( $\vec{\mu} \perp \vec{v}$ ), (rechts).

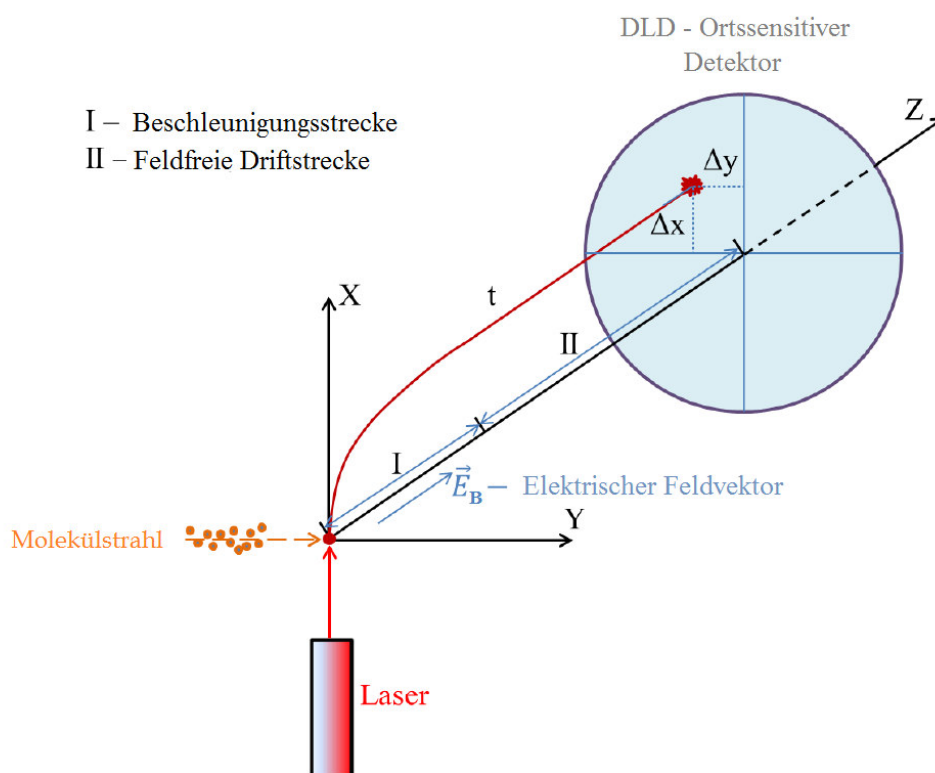
Liegt eine Rotation des Moleküls vor, treten zwei Effekte auf, die die ursprüngliche Ausrichtung zwischen  $\vec{\mu}$  und  $\vec{v}$  verschmieren und damit den Wert von  $\beta$  reduzieren. Zum einen überstreicht das mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  rotierende Molekül während seiner endlichen Lebensdauer  $\tau$  einen Winkel  $\delta = \omega \cdot \tau$ , der dafür sorgt, dass die Molekülachse konisch um  $\delta$  verkippt wird, bevor es dissoziiert. Zum anderen resultiert aus der Rotation eine zu  $\vec{v}$  senkrechte Tangentialgeschwindigkeit  $\vec{v}_\perp$  die durch Vektoraddition zur Ablenkung der Ausstoßrichtung führt. Nach Jonah und Busch und Wilson führt der Einfluss der Lebensdauer zur Reduktion von  $\beta$  nach:<sup>41,42</sup>

$$\beta = 2 P_2(\cos(\theta_{\mu\nu})) \frac{\omega^2 \tau^2 + 1}{4\omega^2 \tau^2 + 1} \quad (2.3.11)$$

Für die direkte Dissoziation ( $t_{diss} \ll t_{rot}, \tau \approx 0$ ) geht Gleichung 2.3.11 in Gleichung 2.3.9 über. Vice versa ist es nach Yang und Bersohn möglich die Lebenszeit aus einer Anisotropiemessreihe zunehmender Rotationszustände, bzw. zunehmender Winkelgeschwindigkeiten  $\omega$  zu ermitteln.<sup>43</sup>

### 2.4 3D Ion Imaging

Die Bestimmung der Impuls- oder Geschwindigkeitsvektoren des Zerfalls in die Molekülfragmente ist von entscheidender Wichtigkeit für die Beschreibung des Dissoziationsverhaltens. Das 3D Ion Imaging ermöglicht diese Bestimmung und gibt die vollständige, vektorielle Beschreibung des zweiatomigen Molekülzerfalls.



**Abb. 2.4.1:** Schematische Repräsentation des Ion Imaging Aufbaus.<sup>44</sup> Die Beschreibung erfolgt im Text.

Die Messung der Dissoziationsimpulse wird nicht direkt vorgenommen, vielmehr werden die im Laserfokus erzeugten Ionen zur Dissoziation gebracht oder die dissoziierten Fragmente ionisiert. In beiden Fällen werden die geladenen Spezies im homogenen elektrischen Feld  $E_B$  massenselektiv detektiert. Es wird an dieser Stelle ein Teil der in Kap. 3 beschriebenen Apparaturbestandteile vorgezogen, um die mathematischen Zusammenhänge besser verstehen zu können. Die in Abb. 2.4.1 mit I und II bezeichnete Flugstrecke ist in eine Beschleunigungsstrecke (I) mit homogenem, elektrischen Feld entlang Z und in eine feldfreie Driftstrecke (II) unterteilt. Aufgrund der Anordnung der Achsen ( $X \equiv \text{Laser}$ ,  $Y \equiv \text{Molekülstrahl}$ ,  $Z \equiv \text{Spektrometerachse}$ ) kann das dreidimensionale System in die eindimensionalen



## 2 Theorie und Methoden

---

Bewegungen der drei Achsen zerlegt werden. Das Zentrum des Koordinatensystems ist definiert als der Ionisationsort, also der Kreuzungspunkt aus Laser- und Molekülstrahl. Unter dem Einfluss des elektrischen Feldes werden alle geladenen Partikel in Z-Richtung beschleunigt, während die Bewegung senkrecht dazu nicht durch das elektrische Feld beeinflusst wird. Am Ende der Flugstrecke werden die Ionen ortssensitiv und zeitaufgelöst durch den (kreisrunden) *Delay-Line Detector* (DLD) registriert.

Ein Ion, welches mit einem hypothetischen Nullimpuls  $\vec{p} = (0,0,0)$ , zum Zeitpunkt  $t = 0$  erzeugt und auf den Detektor beschleunigt wird, definiert den Referenzpunkt der Messung. Auf dieser Grundlage wird bei jedem Messereignis ein Wertepaar  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  und die Flugzeit  $t$  gemessen.

### 2.4.1 Bestimmung der Geschwindigkeitsvektoren

Die Geschwindigkeitskomponenten entlang der X- und Y-Achse sind über die gemessene Flugzeit  $t$  und den Detektionsort  $\Delta x$  bzw.  $\Delta y$  definiert zu:

$$v_x = \frac{\Delta x}{t} \quad (2.4.1)$$

$$v_y = \frac{\Delta y}{t} \quad (2.4.2)$$

Für die Berechnung der Geschwindigkeitskomponente  $v_z$  zum Zeitpunkt des Zerfalls muss sowohl die beschleunigte als auch die nichtbeschleunigte (Drift-) Bewegung des Ions berücksichtigt werden. Die gleichförmig beschleunigte Bewegung wird durch die allgemeinen kinetischen Gleichungen 2.4.3 und 2.4.4 beschrieben.

$$z = z_0 + v_0 t + \frac{at^2}{2} \quad (2.4.3)$$

$$v = v_0 + at \quad (2.4.4)$$

$a$  ist die Beschleunigung und  $v_0$  ist die gesuchte Dissoziationsgeschwindigkeit in Z-Richtung und wird folglich mit  $v_z$  bezeichnet. Der Index  $B$  symbolisiert die Zugehörigkeit zur Beschleunigungsstrecke. Durch die Definition des Koordinatenursprungs ist  $z_0 = 0$  und mit  $s$  als Länge der Beschleunigungsstrecke vereinfachen sich die Gleichungen 2.4.3 und 2.4.4 zu:

$$s = v_z t_B + \frac{at_B^2}{2} \quad (2.4.5)$$

$$v_{zB} = v_z + at_B \quad (2.4.6)$$

Für den einfachen Fall, dass die Geschwindigkeitskomponente  $v_z$  zum Zeitpunkt des Zerfalls null ist ( $v_z = 0$ ), vereinfachen sich die Gleichungen 2.4.5 und 2.4.6 zu

$$\tilde{s} = \frac{at_B^2}{2} \quad \text{und} \quad (2.4.7)$$

$$\tilde{v}_{zB} = at_B. \quad (2.4.8)$$

Aus diesen Bedingungen lässt sich die „mittlere“ Geschwindigkeit  $\tilde{v}_{zB} \equiv v_a$  auch in der Form

$$\tilde{v}_{zB}^2 = 2a^2 \frac{s}{a} = 2as = v_a^2 \quad (2.4.9)$$

schreiben. Aus der Umformung von 2.4.5 in die Normalform

$$t_B^2 + \frac{2v_z}{a} t_B - \frac{2s}{a} = 0 \quad (2.4.10)$$

## 2 Theorie und Methoden

---

resultiert für die Flugzeit in der Beschleunigungsstrecke:

$$t_B = 2s \left( -\frac{v_z}{2sa} + \frac{1}{2sa} \sqrt{v_z^2 + 2sa} \right) \quad (2.4.11)$$

Durch Einsetzen der Gleichung 2.4.9 wird  $t_B$  zu

$$t_B = \frac{2s}{v_a} \left( -\frac{v_z}{v_a} + \frac{1}{v_a} \sqrt{v_z^2 + v_a^2} \right) = \frac{2s}{v_a} \left( -\frac{v_z}{v_a} + \sqrt{1 + \frac{v_z^2}{v_a^2}} \right) \quad (2.4.12)$$

Der große Unterschied zwischen der kinetischen Energie der Dissoziation (bis ~4 eV) und der Beschleunigung (>100 eV) bedingt, dass der Ausdruck der Wurzel durch eine Taylorreihe angenähert werden kann.

$$t_B = \frac{2s}{v_a} \left( 1 - \frac{v_z}{v_a} + \frac{v_z^2}{2v_a^2} \right) \quad (2.4.13)$$

Mit Gleichung 2.4.12 wird der allgemeingültige Ausdruck für die Geschwindigkeitskomponente entlang der Z-Achse für den Bereich der Beschleunigungsstrecke definiert.

$$v_{zB} = v_z + at_B = v_z + \frac{2sa}{v_a} \left( -\frac{v_z}{v_a} + \sqrt{1 + \frac{v_z^2}{v_a^2}} \right) \quad (2.4.14)$$

Bzw. in vereinfachter Form:

$$v_{zB} = v_a \sqrt{1 + \frac{v_z^2}{v_a^2}} \quad (2.4.15)$$

Mit dieser Geschwindigkeit verlassen die Ionen die Beschleunigungsstrecke und durchqueren die feldfreie Driftstrecke  $d$  ohne Änderung dieser. Die Flugzeit  $t_d$  ist entsprechend:

$$t_d = \frac{d}{v_{zB}} = \frac{d}{v_a} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{v_z^2}{v_a^2}}} \quad (2.4.16)$$

Die erneute Anwendung der Taylorentwicklung für den im Nenner stehenden Wurzelterm führt zur endgültigen Form der Flugzeitgleichung in der Driftstrecke  $d$ .

$$t_d = \frac{d}{v_a} \left( 1 - \frac{v_z^2}{2v_a^2} \right) \quad (2.4.17)$$

Die Gesamtflugzeit  $t$  im Spektrometer ist die Summe der Flugzeiten beider Anteile.

$$t = t_B + t_d \quad (2.4.18)$$

$$t = \frac{2s}{v_a} \left( 1 - \frac{v_z}{v_a} + \frac{v_z^2}{2v_a^2} \right) + \frac{d}{v_a} \left( 1 - \frac{v_z^2}{2v_a^2} \right) \quad (2.4.19)$$

Nach Zusammenfassung gleicher Terme:

$$t = \frac{1}{v_a} (2s + d) - \frac{2sv_z}{v_a^2} + \frac{v_z^2}{2v_a^3} (2s - d) \quad (2.4.20)$$

Es wird schnell ersichtlich, dass die quadratische Abhängigkeit von der Geschwindigkeit (letzter Summand) durch geeignete Konfiguration der Apparatur verschwindet. Aus diesem Grund wurde die Geometrie der Flugstrecke so konstruiert, dass die Driftstrecke der doppelten Beschleunigungsstrecke entspricht. Die Gesamtflugzeit  $t$  ist daraufhin definiert zu:

$$t = \frac{4s}{v_a} - \frac{2s}{v_a^2} v_z \quad (2.4.21)$$

Die Flugzeit eines Ions mit Nullimpuls in Z-Richtung ist folglich

$$\tilde{t} = \frac{4s}{v_a}. \quad (2.4.22)$$

Durch Kombination der Gleichungen 2.4.9 und 2.4.22 in 2.4.21 folgt der endgültige Zusammenhang zur Beschreibung der Gesamtflugzeit in Abhängigkeit der Geschwindigkeitskomponente  $v_z$  und dessen Umformung zu  $v_z$ .

$$t = \tilde{t} - \frac{1}{a} v_z \quad (2.4.23)$$

$$v_z = a(\tilde{t} - t) \quad (2.4.24)$$

Die Geschwindigkeitskomponente in Z-Richtung der Dissoziation (also zu Beginn des Zerfalls und vor der Beschleunigung in Richtung des Delay-Line Detektors) ist gegeben als Produkt der Beschleunigung  $a$  und der Differenz aus der Flugzeit  $\tilde{t}$  eines impulsfreien Zerfalls in Z-Richtung ( $v_z = 0$ ) und der gemessenen Flugzeit  $t$  eines Ions.  $\tilde{t}$  kann direkt aus einer Messung oder über 2.4.22 und 2.4.9 errechnet werden, wobei die Beschleunigung  $a$  sowohl von der Geometrie der Apparatur als auch von der angelegten Beschleunigungsspannung  $U$  abhängt.

$$a = \frac{eU}{d_U m} = \frac{v_a^2}{2s} \quad (2.4.25)$$

Hierbei ist  $e$  die Elementarladung,  $U$  die Beschleunigungsspannung,  $d_U$  die Länge des elektrischen Feldes und  $m$  die Molekülonenmasse. Ein weiterer wichtiger Zusammenhang

## 2 Theorie und Methoden

---

zeigt sich durch Einsetzen der Gleichung 2.4.25 in 2.4.22. Die mittlere Flugzeit  $\tilde{t}$  einer symmetrischen Geschwindigkeitsverteilung ist proportional zu  $\sqrt{m}$ , der Wurzel der Molekülionenmasse.

$$\tilde{t} = 4 \sqrt{\frac{msd_U}{2eU}} \quad (2.4.26)$$

Andersherum führt die Auftragung der detektierten Ionenmasse gegen die Flugzeit zu einer quadratischen Darstellung, deren Krümmung  $\frac{eU}{8sd_U}$  als Apparatekonstante verstanden und validiert werden kann.

Die Gleichungen 2.4.1, 2.4.2 und 2.4.24 dienen der Berechnung der Geschwindigkeitsvektoren, die bei der Dissoziation eines Moleküls auftreten. Jedem beobachteten Dissoziations- und Ionisationsvorgang wird folglich ein Vektor  $\vec{v} = \vec{v}_x + \vec{v}_y + \vec{v}_z$  zugeordnet und die Gesamtheit aller dissoziierten Moleküle bei gleichen Versuchsbedingungen wird als Messung eines Übergangs verstanden. Die Darstellung der dreidimensionalen Verteilung der Geschwindigkeitsvektoren auf einer zweidimensionalen Bildebene kann auf verschiedene Arten erfolgen. Abb. 2.3.2 zeigt die Darstellung einer simulierten Verteilung im 3D-Koordinatensystem. Unterstützend werden die Projektionen auf die drei Ebenen des Koordinatensystems abgebildet. Eine solche Darstellungsform zeigt sich für reale Messungen mit mehr als einer Dissoziationsgeschwindigkeit als ungeeignet. Eine weitere Möglichkeit der Darstellung aller Datenpunkte wird durch die Meridianprojektion erreicht. Diese wird durch eine Verkipfung des Geschwindigkeitsvektors in die YZ-Ebene erstellt. Dabei wird der Azimutwinkel  $\varphi$  auf 0 oder  $\pi$  reduziert, während der Polarwinkel  $\theta$  auf  $\theta'$  reduziert wird.  $\theta'$  entspricht dem Winkel zwischen Z-Achse und der Projektion von  $\vec{v}$  in die YZ-Ebene. Damit bleibt die Länge der Geschwindigkeitsvektoren erhalten und die Polarwinkelverteilung für parallele Übergänge abschätzbar.

**Tab. 2.4.1:** Mathematische Beschreibung der Meridianprojektion.

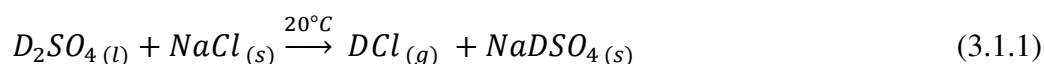
	Kugelkoordinaten	Kartesische Koordinaten
<b>Transformation</b>	$(v, \varphi, \theta) \rightarrow (v, [0 \vee \pi], \theta')$	$(x, y, z) \rightarrow (0, \Gamma y, \Gamma z)$

Es gilt: 
$$\Gamma = \frac{1}{\sin(\varphi)} = \sqrt{\frac{x^2 + y^2 + z^2}{y^2 + z^2}} \quad (2.4.27)$$

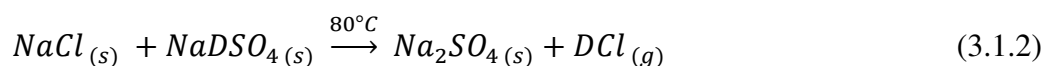
### 3 Experiment

#### 3.1 Synthese des Analysegases DCl

Für die Herstellung des Analysegases Deuteriumchlorid wird die für kleine Mengen typische Reaktion aus konzentrierter, deuterierter Schwefelsäure mit Natriumchlorid verwendet.



Die äquivalente Synthese von HCl kann nach Riedel et al. in zwei verschiedenen Temperaturstufen durchgeführt werden.<sup>45</sup> Die einstufige Reaktion wird bei 20 °C unter Ausschluss der Luftfeuchte zu Natriumhydrogensulfat und Chlorwasserstoff durchgeführt. Alternativ kann bei einer Temperatur des Reaktionsgemisches von 80 °C ein Äquivalent Schwefelsäure mit zwei Äquivalenten Natriumchlorid umgesetzt werden.<sup>45</sup> Die Folgereaktion für das Isotopolog DCl lautet:



In temperaturvariierenden Testreaktionen zeigte sich, dass die Reaktion bei moderaten Temperaturen um 50°C zu einer optimalen Produktausbeute führte. Auf eine minimal größere



**Abb. 3.1.1:** Versuchsaufbau zur DCl-Analysegasherstellung.<sup>46</sup> Links: Stickstoffgekühlte 1 L Stahlflasche zum Auffangen des Produktes mit Manometer. Mitte: Gaswaschflasche mit Ethanol/Flüssigstickstoff-Kühlung. Rechts: Reaktionskolben mit NaCl-Salz und D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Tropftrichter sowie Heizplatte und Magnetrührer.

### 3 Experiment

---

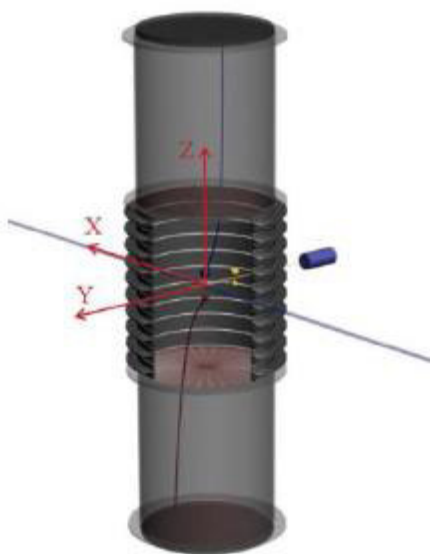
Ausbeute bei höheren Temperaturen wurde aufgrund möglicher Nebenprodukte verzichtet. Die Apparatur besteht aus einem Metall- und einen Glasanteil. Die Glasapparatur besteht aus einem 1-Liter-Dreihalskolben, in dem das Salz ausgeheizt vorgelegt wird. Darauf befindet sich ein geschlossener Tropftrichter, über den die Schwefelsäure zugetropft wird. Die Befüllung des Tropftrichters erfolgt über ein Septum. Rechtsseitig ist der Kolben mit einem Stopfen versehen, der als Sicherheitsventil für Überdruckszenarien dient. Mittig befindet sich eine Gaswaschflasche, die einerseits dem Auffangen von möglichen Nebenprodukten und andererseits als zusätzliches Volumenelement dient. Sämtliche Schliffe werden mit Hochvakuumfett (DOW CORNING) gefettet und anschließend mit Parafilm umwickelt, um den Luftausschluss zu gewährleisten. Die Gaswaschflasche wird kontinuierlich gekühlt, um gasförmige Nebenprodukte zu verflüssigen. Die Kühlung erfolgt über einen mit Methanol/Stickstoff-Gemisch ( $-98\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) befüllten Dewar. Von der Gaswaschflasche aus führt ein Schlauch zum metallischen Vierwegehahn, der mit einem Manometer (Messbereich bis 8 bar), einer Drehschieber-Vakuumpumpe (Pfeiffer, bis  $10^{-3}$  mbar) und mit einer 1-Liter-Stahlgasflasche über je einen Schließhahn verbunden ist. Die Gasflasche ist umschlossen von einem mit Flüssigstickstoff befüllten Dewar, der die Produktverflüssigung in der Stahlflasche bewirkt.

Die gesamte Apparatur wird nach Vorlage des Salzes vollständig evakuiert und ausgeheizt. Die Gasflasche wird anschließend geschlossen, das Deuteriumsulfat (98 %, Sigma-Aldrich) über das Septum in den Tropftrichter gegeben und durch erneute Evakuierung der Apparatur entgast. Die Vakuumpumpe wird abgestellt, das Deuteriumsulfat unter Rühren und Heizen zum NaCl in den Dreihalskolben getropft. Die Reaktion zeigt zu Beginn eine sofortige Gasbildung, welche sich im Verlauf abschwächt. Nach etwa einstündiger Reaktion wird die Gasflasche geschlossen, die Apparatur belüftet und das restliche Reaktionsgemisch neutralisiert.

DCI besitzt einen Siedepunkt von  $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einen Gefrierpunkt von  $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Es ist zu erwarten, dass die Kühlung mit flüssigem Stickstoff, mit einem Siedepunkt von  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , zur Gefrierung des Produktgases führt. Aus diesem Grund muss der obere Teil der Gasflasche mit einer Heißluftpistole erhitzt werden, um zu verhindern, dass das DCI-Gas in diesem Bereich ausfriert und die vergleichsweise kleine Öffnung verstopft. Der vollständige Ausschluss hydrogenhaltiger Reaktions- oder Substitutionspartner während der Reaktion ist nicht realisierbar, sodass ein Gemisch aus DCI- und HCl-Gas als Reaktionsprodukt vorliegt. Das Produktgas/Gasgemisch wird mittels FTIR-Spektroskopie (siehe Kap. 4.2) analysiert.

### 3.2 Apparatur und Methodik

Die verwendete 3D-Imaging-Apparatur wurde im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der TU Braunschweig konstruiert und weiterentwickelt.<sup>7,47</sup> Sie bietet die Möglichkeit der Molekülpräparation, -anregung, -ionisation und -detektion. Die hierfür notwendigen Bestandteile sind das Massenspektrometer (Z-Achse), die Molekularstrahldüse (Y-Achse), das senkrecht dazu angelegte Lasersystem (X-Achse). Sie werden in Abbildung 3.2.1 schematisch dargestellt und in den folgenden Kapiteln genauer beschrieben.



**Abb. 3.2.1:** Skizze des Doppelarmspektrometers.<sup>44</sup> Die Hauptbestandteile sind die Molekularstrahldüse, das evakuierte Massenspektrometer, bestehend aus Beschleunigungsstrecke und feldfreier Driftstrecke, das Lasersystem und die Delay-Line-Detektoren.

#### 3.2.1 Die Molekularstrahldüse

Die Molekularstrahldüse (Series 9 Pulse Valves, Sensortech) dient der Eduktpräparation und bildet die Schnittstelle zwischen Vakuum im Massenspektrometer und der sog. Hochdruckseite, dem Analysegasreservoir. Die ersten Untersuchungen effusiver Molekularstrahlen führte Otto Stern 1920 durch, wobei er experimentell die thermische Molekulargeschwindigkeit vermaß.<sup>48</sup> Zusammen mit Walther Gerlach gelang 1921 der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld mithilfe von Silberatomen.<sup>49</sup> Voraussetzung dabei waren stoßfreie Bedingungen, welche mithilfe der effusiven Molekularstrahlen realisiert wurden. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass die Ausbreitung der Teilchen gerichtet ist. Die Energie und der Impuls bleiben erhalten, sodass auch die Temperatur beim Austritt durch die Öffnung nicht geändert wird. Die Düse



### 3 Experiment

---

entspricht damit einem selektiven Filter, der nur senkrecht auf die Öffnung treffende Teilchen passieren lässt. Diese Situation tritt ein, wenn der Durchmesser der Düsenöffnung klein im Vergleich zu der mittleren freien Weglänge der Teilchen ist.

Im umgekehrten Fall, wenn die mittlere freie Weglänge klein im Vergleich zur Düsenöffnung ist, treten Stöße unter den Teilchen auf, die unter anderem zur Richtungsgebung beitragen. Es bildet sich eine hydrodynamische Kontinuumsströmung und der entstehende Teilchenfluss während der Düsenöffnung bildet die Düsenstrahlexpansion.

$$U_a + p_a V_a + \frac{1}{2} m u_a^2 = U_b + p_b V_b + \frac{1}{2} m u_b^2 \quad (3.2.1)$$

Gleichung 3.2.1 beschreibt die Energieerhaltung der Expansion vor (a) und nach (b) Verlassen des Gasreservoirs. Dabei ist  $U$  die innere Energie,  $p$  der Druck,  $V$  das Volumen,  $m$  die Masse und  $u$  die Kollektivgeschwindigkeit. Die kinetische Energie  $\frac{1}{2} m u_a^2$  im Gasreservoir ist ungerichtet und  $p_b V_b$  wegen des sehr geringen Vakuumdrucks näherungsweise 0. Es folgt:

$$U_a + p_a V_a = U_b + \frac{1}{2} m u_b^2 \quad (3.2.2)$$

Durch die adiabatischen Stöße wird der Großteil der inneren Energie  $U_a$  in gerichtete Translation mit hoher Geschwindigkeit  $u_b$  umgewandelt. Es findet eine Kühlung der Moleküle statt. Die Stöße führen zur Depopulation von Schwingungs- und Rotationszuständen, sodass nur der Schwingungsgrundzustand und nur wenige Rotationsniveaus besetzt sind.

Die innere Energie der Moleküle nach der Expansion ins Vakuum wird über die Besetzungszahlen gegeben, welche durch eine gezielte Anregung beispielsweise eines Q-Zweiges bestimmt werden kann. Für die Zweiphotonenabsorption an HCl mit linear polarisiertem Licht ergeben sich die Rotationslinienintensitäten in der Näherung des starren Rotators zu

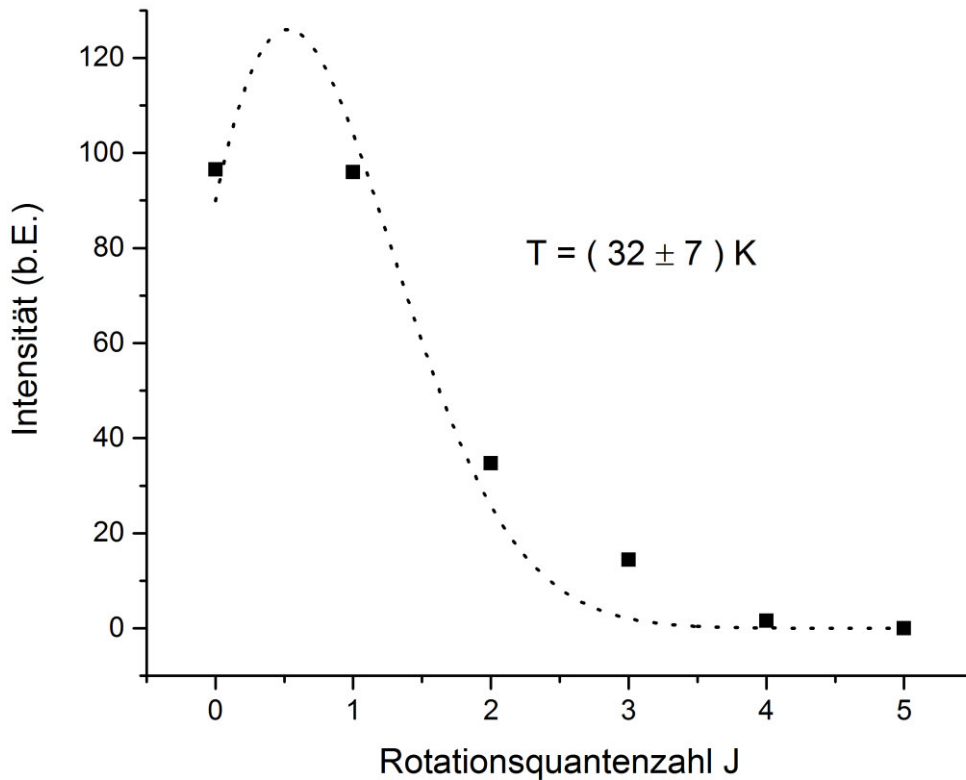
$$I(J) = S(J) e^{-B'' J(J+1)/kT_{rot}}. \quad (3.2.3)$$

Die Linienstärke

$$S(J) = \frac{2J+1}{9} \left( b^2 + \frac{J(J+1)}{5(2J-1)(2J+3)} \right) \quad (3.2.4)$$

### 3 Experiment

ist abhängig von der Art des Zweiphotonenübergangs und wurde für HCl ( $V^1\Sigma^+, v' = 12 \leftarrow \leftarrow X^1\Sigma^+, v'' = 0$ ) mit  $b^2 = 2.01 \pm 0.15$  beschrieben.<sup>50</sup> Die Rotationskonstante des HCl-Grundzustandsmoleküls ist  $B'' = 10.44 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>33</sup> Die Bestimmung der Rotationstemperatur  $T_{rot}$  des Analysegasgemisches HCl / DCl erfolgt durch Anpassung der Gleichung 3.2.3 an die integralen Linienintensitäten des HCl-Moleküls und wird in der folgenden Abbildung 3.2.2 dargestellt. Die ermittelte Energieverteilung wird mit  $T_{rot} = 32 \text{ K} \pm 7 \text{ K}$  beschrieben.



**Abb. 3.2.2:** Linienintensität des Q-Zweigs von HCl, erzeugt mittels (2+1)-REMPI. Der Zwischenzustand ist  $V^1\Sigma^+, v'=12$ . Die ermittelte Rotationstemperatur des Analysegasgemisches ist  $T = (32 \pm 7) \text{ K}$ .

Ein weiterer Aspekt, der bei der Beschreibung der Düsenexpansion zu beachten ist, ist die räumliche Verteilung der aus der Düse strömenden Moleküle. Der zur Verfügung stehende Raum für die Expansion ist eine Halbkugel und die Beschreibung erfolgt unter Verwendung der Kugelkoordinaten  $(L, \varphi, \theta)$  mit  $L$  der Länge oder dem Radius,  $\varphi$  dem Azimutwinkel ( $-\pi$  bis  $\pi$ ) und  $\theta$  dem halben Polarwinkel ( $0$  bis  $\pi/2$ ). Die Streuung der aus der Düse expandierenden Moleküle um die Ausbreitungsrichtung ( $\theta = 0$ , Normale zur Düsenöffnung) wurde für die in diesem Setup verwendete Düse experimentell bestimmt.<sup>51</sup> Die Messung der

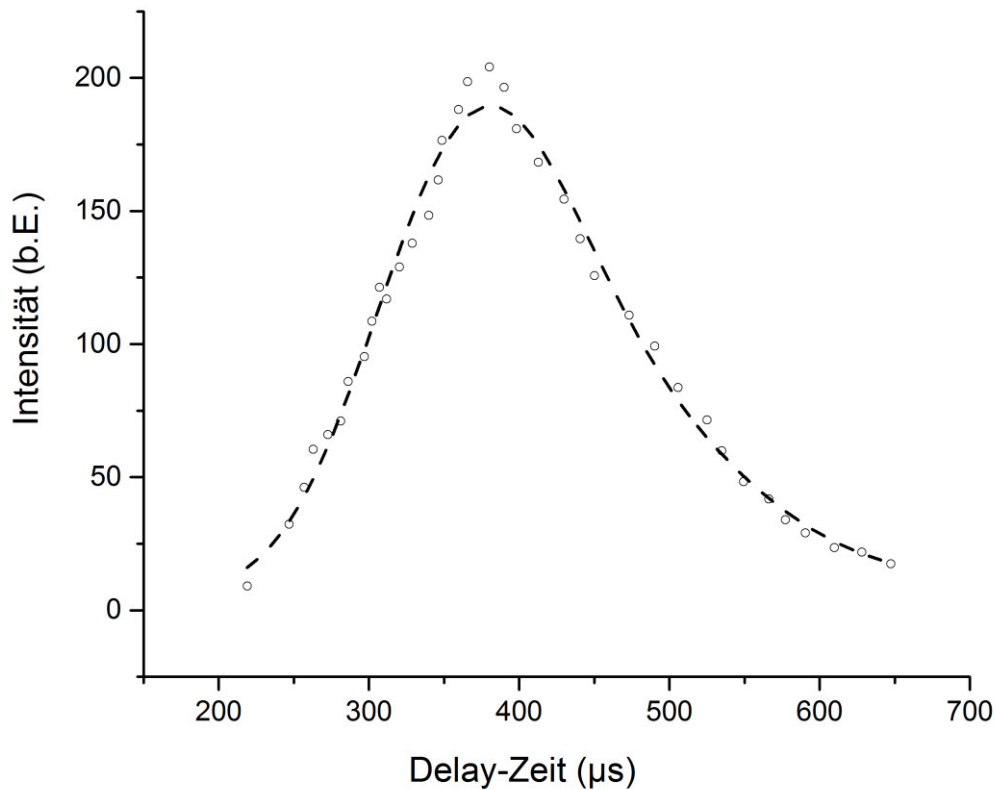
### 3 Experiment

Molekülimpulse erfolgte dabei in Abhängigkeit des Winkels  $\theta$ . Mit der Normierungsbedingung  $\int_0^{\pi/2} A \cos^4(\theta) \sin(\theta) d\theta = 1$  folgt für die Winkelverteilung  $w(\theta)$ :

$$w(\theta) = 5 \cos^4(\theta) \quad (3.2.5)$$

Die Düsenstrahlexpansion ist damit stärker fokussiert als die mit  $\cos(\theta)$  beschriebene Winkelverteilung der effusiven Molekularstrahlen.

Die zeitliche Entwicklung des Molekulpulses wird über eine REMPI-Intensitätsmessung bestimmt, bei der die sog. Delay-Zeit zwischen Laser- und Molekulpuls variiert wird. Bei kurzen Öffnungszeiten der Düse von  $220 \mu\text{s}$  zeigt sich eine etwa gaußverteilte Pulsbildung mit einer Halbwertsbreite von  $\Delta p = 173 \mu\text{s}$ . Aus der Apparategeometrie mit einem fixen Abstand des Laserfokus zur Düsenöffnung von  $L = 10 \text{ cm}$  und der in Abbildung 3.2.3 gegebenen Delay-Zeit ( $\sim 385 \mu\text{s}$ ) zwischen der Öffnung der Düse und dem Laserpuls berechnet sich die mittlere Kollektivgeschwindigkeit der Moleküle zu  $260 \text{ m/s}$ .



**Abb. 3.2.3:** Zeitliches Profil des Molekularstrahls in Abhängigkeit der Delay-Zeit zwischen Düsenöffnung und Laserpuls. Die Bestimmung der Halbwertsbreite erfolgt über eine asymmetrische, bigaußsche Anpassungsfunktion. Sie zeigt eine mittlere Breite von  $173 \mu\text{s}$ .

### 3 Experiment

---

Die Moleküldichte ist durch die Zahl der Moleküle pro Volumenelement gegeben. Das Volumenelement, in dem sich alle Moleküle befinden und mit  $v = 260$  m/s ausbreiten, nimmt mit dem Abstand zur Düse zu, bzw. die Moleküldichte nimmt ab. Das Halbkugelschalensegment ist mit  $0 < \alpha \leq \pi/2$  gegeben als:

$$V(L) = \int_{L-v\Delta p/2}^{L+v\Delta p/2} \int_0^\alpha \int_0^{2\pi} r^2 \sin(\theta) d\phi d\theta dr \quad (3.2.6)$$

Die einheitenlose Dichteverteilung  $\tilde{x}(\alpha)$  ist abhängig von der Winkelverteilung  $w(\theta)$ :

$$\tilde{x}(\alpha) = \int_{L-v\Delta p/2}^{L+v\Delta p/2} \int_0^\alpha \int_0^{2\pi} r^2 \sin(\theta) w(\theta) d\phi d\theta dr / V = \frac{\cos^5(\alpha)-1}{\cos(\alpha)-1} \quad (3.2.7)$$

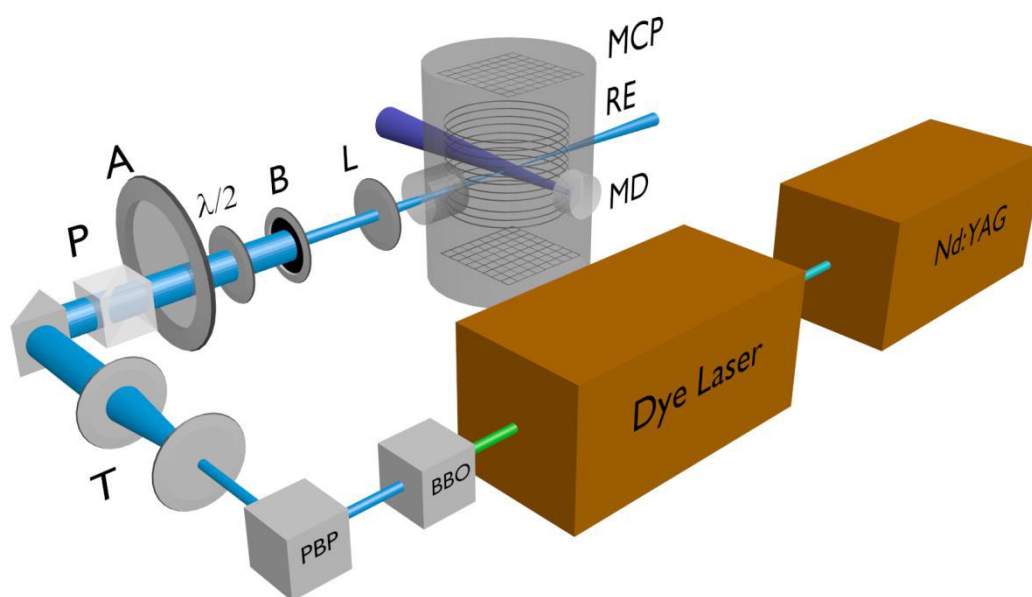
Die Moleküldichte ist daher das Produkt aus der Gesamtzahl der pro Molekülpuls ausgestoßenen Moleküle  $N_M$ , der Dichteverteilung  $\tilde{x}(\alpha)$  und dem Kehrwert des Volumens  $1/V(L)$ .

$$[X_0(L, \alpha)] = \frac{N_M \tilde{x}(\alpha)}{V(L)} \quad (3.2.8)$$

Der Grenzwert der Dichteverteilung  $\tilde{x}(\alpha)$  für  $\alpha \rightarrow 0$  ist 5 und beschreibt die Maximaldichte im Molekularstrahl, welcher nach der Expansion über  $L = 10$  cm die Moleküldichte im Laserfokus beschreibt. Aufgrund des sehr kleinen Anregungsvolumens bei der Zweiphotonenabsorption kann der Wert  $\tilde{x}(0) = 5$  als konstant angesehen werden. Die Moleküldichte im Laserfokus ist folglich fünfmal so groß wie die mittlere Moleküldichte im gesamten Expansionsvolumen.

### 3.2.2 Das Lasersystem

Das Lasersystem sorgt für die Bereitstellung etwa 4 ns kurzer, linear polarisierter, optisch fokussierter Photonenpulse von 232.7 nm bis 244.5 nm. Die Photonenpulse gelangen über die optischen Elemente ins Massenspektrometer, wechselwirken im Laserfokus mit den aus dem Molekularstrahl präparierten Analysegasmolekülen und bewirken die Einfarbenmulti-photonenanregung. Die Bestandteile und der Aufbau werden im Folgenden erläutert. Abbildung 3.2.4 zeigt die im Text beschriebene Skizze des Lasersystems.



**Abb. 3.2.4:** Schemazeichnung des optischen Lasersystems und des Strahlengangs. Nd:YAG: Neodym-dottierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser, Dye Laser: Farbstofflaser, BBO: Beta-Bariumborat, PBP: Pellin-Broca-Prisma, T: Kombination aus Streu- und Sammellinse zu einem Teleskop, P: Glan-Thomson-Prisma, A: kontinuierlicher Abschwächer,  $\lambda/2$ : Verzögerungsplatte, B: Blende, L: Sammellinse, MCP: Mikrokanalplatte, RE: Ringelektroden, MD: Molekularstrahldüse.

Ein Nd:YAG-Laser (Infinity 40-100, Coherent) dient als Pumplaser für einen durchstimmbaren Farbstofflaser (Scanmate 2, Lambda Physik). Mithilfe nichtlinearer KTP-Kristalle wird der dritte harmonische Oberton des Nd:YAG-Lasers mit 355 nm Wellenlänge erzeugt und über Teilerspiegel in den Vor- und Hauptverstärker des Farbstofflasers eingekoppelt. Der verwendete Farbstoff Coumarin 102 (auch Coumarin 480) emittiert Photonen effektiv im Wellenlängenbereich von 452 nm bis 500 nm, mit einem Effizienzmaximum von 16 % bei 473 nm. Die über ein optisches Gitter monochromatisierten Laserpulse werden durch einen  $\beta$ -Bariumborat-Kristall mit 10 % Effizienz

### 3 Experiment

---

frequenzverdoppelt und mithilfe eines Pellin-Broca-Prismas wird die zweite Harmonische von der Fundamentalen getrennt und umgelenkt. Ein Teleskop, bestehend aus einer Streulinse ( $f = -10$  cm, Suprasil) und einer Sammellinse ( $f = 40$  cm, Suprasil), weitet den Laserstrahl um das Vierfache auf, sodass die Beschneidung mittels Irisblende zu einem homogen ausgeleuchteten Strahl mit einem Durchmesser von 3.5 mm führt. Die Abschwächung des Laserstrahls erfolgt mithilfe eines kontinuierlichen und variabel verstellbaren Graustufenfilters (NDC-100C-4M, Thorlabs). Für die vollständige Polarisierung sorgt ein Glan-Prisma und die Drehung der Polarisierungsebene des Lichts erfolgt über eine  $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte, falls erforderlich. Der Laserstrahl wird mithilfe einer Sammellinse ( $f = 30$  cm, Suprasil) durch das im  $54^\circ$ -Winkel angebrachte Brewster-Fenster in das Massenspektrometer eingebracht. Die simultane Laserpulsenergiemessung erfolgt mittels pyrolytischem Sensor (ES111c, Thorlabs), welcher rückseitig der Apparatur installiert ist. Die Abschwächung der Laserpulsintensität durch das rückseitige Austrittsfenster des Spektrometers wird für den gesamten Wellenlängen- und Intensitätsbereich zu  $(83 \pm 1) \%$  vermessen und entsprechend durch einen Korrekturfaktor von 1.20 berücksichtigt.

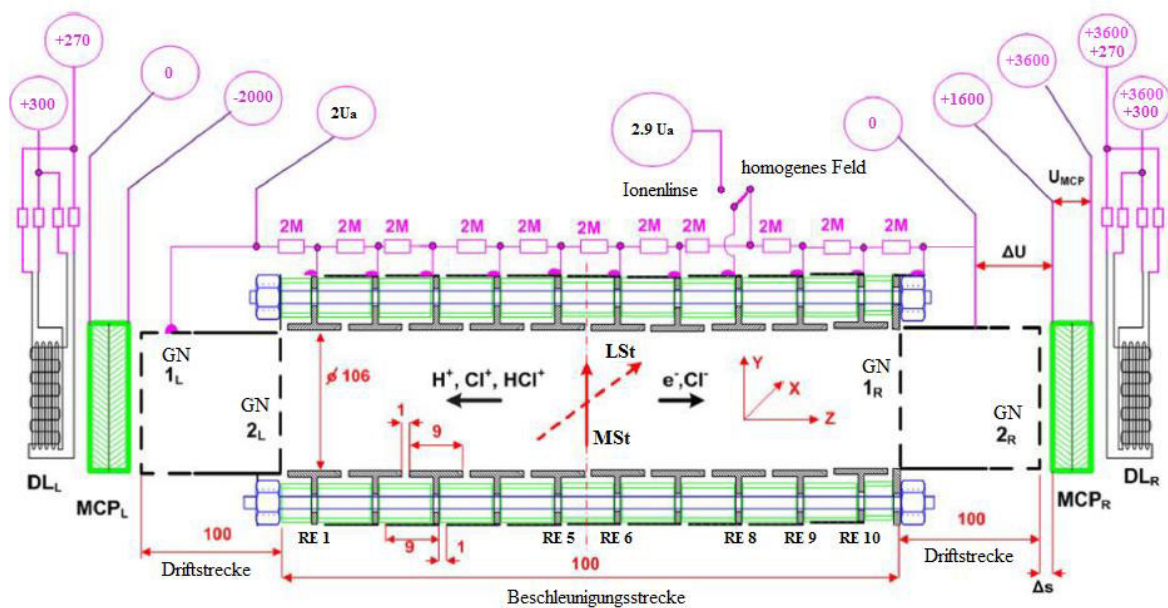
Der Laserfokus wird mithilfe einer Sammellinse erzeugt. Die Form des Strahlprofils kann in guter Näherung mittels des gaußschen Strahlenprofils beschrieben werden, wobei die Krümmung der Wellenfronten zur Fokussierung der paraxialen Laserstrahlen führen. Senkrecht zur Ausbreitung entspricht der Strahl im Nahfeld des Fokus einem Gaußprofil. Die Breite des Strahls nimmt dabei linear zum Fokus ab, bildet dort die sog. Taille mit einer endlichen Ausdehnung und nimmt anschließend wieder linear zu. Das Profil entlang der Ausbreitungsrichtung entspricht einer Lorentzverteilung, dessen Maximum im Fokus der Linse liegt. Zusammen beschreiben die Verteilungen im Nahfeld des Fokus ein ellipsoides Anregungsvolumen mit hoher Photonendichte, wie sie für die Multiphotonenabsorption notwendig ist. Die mathematische Beschreibung des Profils erfolgt in Kap. 4.4 durch die Gleichungen 4.4.8 bis 4.4.11.

### 3.2.3 Das Massenspektrometer

Das Massenspektrometer dient der massen- und dissoziationsgeschwindigkeitsspezifischen Selektion der Ionen für die zeit- und orts aufgelöste Detektion. Die mathematische Beschreibung zur Bestimmung der Geschwindigkeitsvektoren wird in Kap. 2.4.1 vorgenommen. Die dafür notwendigen Bestandteile und deren Anordnung werden in Abbildung 3.2.5 skizziert und im Folgenden erläutert.

Mithilfe zweier Turbomolekularpumpen (Pfeiffer TMU 260 und Pfeiffer TMH 521 P) und einer vorgeschalteten Drehschieberpumpe wird die Apparatur auf einen Hintergrunddruck von  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar eingestellt. Ist die Molekularstrahldüse in Betrieb erhöht sich der Umgebungsdruck auf  $10^{-5}$  mbar.

Das Massenspektrometer wurde in seiner ursprünglichen Form für die Messung positiver Ionen verwendet.<sup>7,47,50,52–64</sup> Die Erweiterung zu einem symmetrischen Doppelarm-spektrometer ermöglicht die simultane Messung von positiven und negativen Teilchen und wurde von M. Poretskiy bezüglich störender Elektronenerzeugung und –anlagerung untersucht.<sup>11,51</sup> Die Apparatur besteht aus je einer Beschleunigungsstrecke, einer Driftstrecke, einer Verstärker- und einer Detektionseinheit. Das homogene elektrische Beschleunigungsfeld besteht aus 10 Ringelektroden (RE) die je 9 mm breit sind und 1 mm Abstand zueinander besitzen. Die Gesamtlänge des Beschleunigungsfeldes beträgt genau 100 mm, der Innendurchmesser der Ringelektroden ist 106 mm. Im Zentrum der zylindersymmetrischen Beschleunigungseinheit (zw. RE 5 und RE 6) kreuzen sich im Betrieb der Molekularstrahl (MSt) und der Laserstrahl (LSt) und bilden das Reaktionszentrum und den Koordinatenursprung. Begrenzt wird die Beschleunigungsstrecke durch ein Gitternetz (GN) zum Erhalt der Homogenität des elektrischen Feldes. Es folgt eine feldfreie Driftstrecke mit doppelter Weglänge des jeweiligen Arms von 100 mm, welche die Ortsfokussierung in Spektrometerrichtung (Z-Achse) und den linearen Zusammenhang zwischen TOF und dem Geschwindigkeitsvektor  $v_z$  realisiert.<sup>47</sup> Ein zweites Metallnetz trennt die feldfreie Driftstrecke von der um  $\Delta s = 8$  mm entfernten Hochspannung der zwei Mikrokanalplatten (MCP, Ø32 µm Mikrokanäle, Ø80 mm Detektorfläche, Hamamatsu), welche in Chevron-Konfiguration eine Signalverstärkung von etwa  $10^6$  bis  $10^7$  bewirken.<sup>65</sup> Das Verhältnis der Gesamtoberfläche der Mikrokanäle zur Gesamtoberfläche der MCP beschreibt die MCP-Detektionseffizienz mit einem Wert von 0.65.<sup>51</sup> Dieser Wert besagt, dass Ionen, die zwischen den Mikrokanälen auf die MCP treffen, nicht detektiert werden.



**Abb. 3.2.5:** Skizze zum Aufbau des Massenspektrometers: Darstellung der Elektrodenkonfiguration sowie der Beschleunigungs- und Detektionsspannungen. Die Beschreibung der Bestandteile und Funktionsweise erfolgt im Text. Adaptiert von [51].

Die nach der Verstärkung freigesetzte Elektronenwolke trifft ortsabhängig auf den Delay-Line-Detektor (DL, Roentdek), dessen Funktionsweise detailliert in Kapitel 3.2.4 erläutert wird. Die simultane Vektoranalyse positiver und negativer Ionen und Elektronen wird durch den Einfluss der Elektronenerzeugung und –anlagerung stark beeinflusst. Der von M. Poretskiy untersuchte Signalverlust durch die Kollision der photolytisch erzeugten Ionen mit den zwei Gitternetzen (19 % effektive Oberfläche, Fe(73.32)Cr(18.52)Ni(8.15), 52 µm Drahtdurchmesser) wird durch einen Ionensignalverlust zu  $S = (1 - p)^2$  beschrieben; mit  $p = 0.195$  bzw.  $S = 0.648$ .<sup>51</sup> Die bei jeder Kollision freigesetzten Sekundärelektronen dienen der Signalverlustanalyse, führen aber gleichzeitig zu Störsignalen bei der Photoelektronenspektroskopie (PES) und zur Sättigung der MCPs. Um diese störenden Einflüsse bei der Messung negativer Ionen zu unterbinden, werden vier Permanentmagnete (NdFeB, 40 mm · 20 mm · 5 mm) paarweise auf Höhe der siebten und zehnten Ringelektrode angebracht. Das senkrecht zur Spektrometerachse ausgerichtete Magnetfeld bewirkt die Ablenkung der Elektronen in die Spektrometerwandung, unterbindet die Sättigung der MCPs und reduziert das Störsignal auf ein Rauschmaß, welches zeitlich vom Cl<sup>-</sup>-Ionensignal getrennt erscheint.<sup>51</sup> Ein Einfluss des Magnetfeldes auf die Flugbahn und –zeit der Chloranionen wird in Vergleichsmessungen ohne Permanentmagnete nicht festgestellt und kann entsprechend vernachlässigt werden.



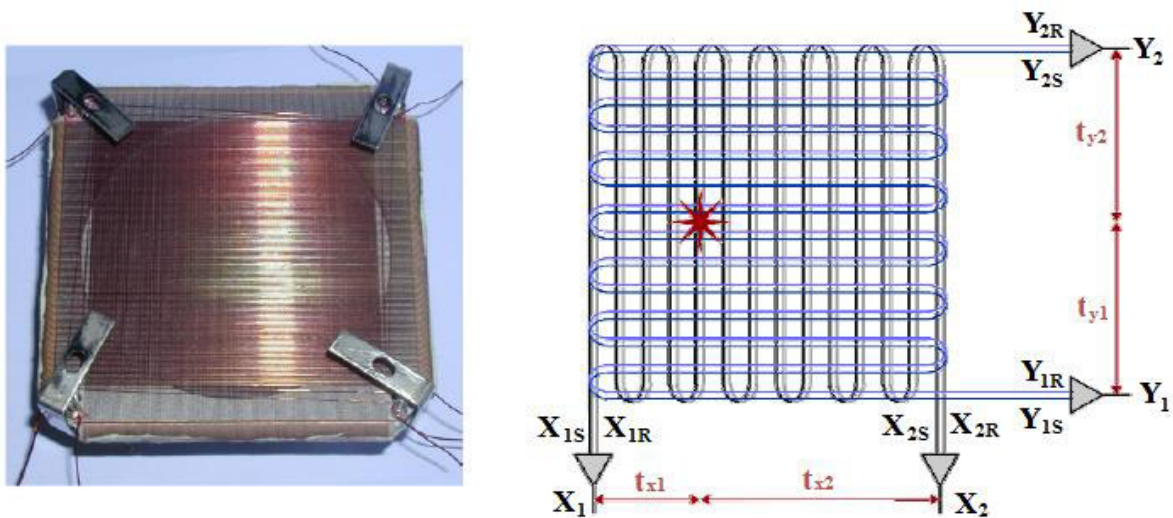
### 3 Experiment

---

Die Beschleunigungsspannung  $U_a$  (Stanford Research, Model PS350) kann variabel von 50 V bis 2000 V eingestellt werden. Sie wird durch 11 Widerstände à 2 M $\Omega$  gleichmäßig auf die Ringelektroden verteilt. Die Nachbeschleunigungsspannung  $\Delta U$  gewährleistet die ausreichend große kinetische Energie der Ionen, die auch im Einzelfall für die Bildung der Elektronenkaskade in den Mikrokanälen der MCPs notwendig ist. Die MCP-Betriebsspannung  $U_{MCP}$  ist auf 1000 V Potentialdifferenz je MCP eingestellt. Die Potentialdifferenz zwischen MCP und Delay-Line-Detektor beträgt 300 V und gewährleistet die Nachbeschleunigung der Elektronenwolke auf den Detektor. Prinzipiell ermöglicht die Apparatur durch Hinzuschalten einer elektronischen Einzellinse an der achten Ringelektrode das Velocity Map Imaging (VMI), einer durch Feldmanipulation hervorgerufenen Fokussierung der Ionen mit gleichen Radialgeschwindigkeitsvektoren auf gleiche Ringbahnen am Detektor. Es werden in dieser Arbeit keine Ergebnisse präsentiert, die mit dieser Methode erstellt wurden, weshalb auf eine detaillierte Beschreibung nur verwiesen wird.<sup>47,63</sup>

#### 3.2.4 Der Delay-Line Detektor

Der Delay-Line-Detektor (DLD80, Roentdek GmbH)<sup>66,67</sup> ermöglicht gegenüber anderen 3D-Imaging-Techniken (Phosphorschirm - CCD Kamera - Kombination) die simultane Orts- und Zeitmessung und folglich die dreidimensionale Auflösung der initialen Dissoziationsvektoren für Einzelereignismessungen. Der Detektor besteht aus vier 125  $\mu\text{m}$  - 250  $\mu\text{m}$  starken Kupferdrahtwicklungen, die kontaktfrei um einen Keramikkörper (100 mm  $\cdot$  100 mm) gewickelt sind, wobei die nutzbare Detektorfläche durch die MCPs zu einem Durchmesser von 80 mm begrenzt ist. Je zwei parallele Wicklungen werden als Signal- und Referenzleitung in Y-Richtung ( $Y_S, Y_R$ ), bzw. senkrecht dazu verlaufend als Signal- und Referenzleitung in X-Richtung ( $X_S, X_R$ ) bezeichnet.



**Abb. 3.2.6:** Fotografie und Skizze der Delay-Line-Anode. Mithilfe des Detektors werden Flugzeit und Auftreffort der Photoionen aus der REMP-Ionisation gleichzeitig erfasst.

Der Auftreffort eines Ions auf der MCP entspricht rückseitig dem Auslass des Elektronenpulses. Dieser trifft nach Durchlaufen der 300 V Potentialdifferenz auf die Drahtwicklungen und induziert einen Spannungsabfall, der zum Ladungsausgleich zu beiden Drahtenden wandert und je nach zu durchlaufender Strecke das Ende der Wicklungen ( $Y_{1S}, Y_{2S}, X_{1S}, X_{2S}$ ) nach der Zeit ( $t_{y1}, t_{y2}, t_{x1}, t_{x2}$ ) erreicht. Eine Kombination aus einem 1 M $\Omega$  Widerstand und einem 470 pF Kondensator trennt die Hochspannung der acht Leitungsenden vom Differenzialverstärker (DLA800, KSU EDL). Die mit 270 V versehenen Referenzleitungen (Lecher-System) zeigen einen sehr viel kleineren Spannungsabfall aufgrund der 30 V Potentialdifferenz zu den Signalleitungen, aber gleiche Intensität aller äußeren Störsignale,

### 3 Experiment

---

die von den Drahtwicklungen empfangen werden. Der Differenzialverstärker erhöht damit einerseits die Signalstärke und reduziert andererseits externe Störsignale. Die zu einem Ion gehörenden vier Signale ( $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $X_1$ ,  $X_2$ ) werden im Oszilloskop (LeCroy, Waverunner 6050, 500 MHz, Quad 5 GS/s) durch Gaußkurvenanpassung zeitlich determiniert.

Die vier gemessenen Zeiten ( $t_{y1}$ ,  $t_{y2}$ ,  $t_{x1}$ ,  $t_{x2}$ ) setzen sich hauptsächlich aus der im  $\mu\text{s}$ - Bereich liegenden Flugzeit  $t_{TOF}$  und der im sub- $\mu\text{s}$  Bereich liegenden Detektorzeit  $t_{DET}$  zusammen.

$$t_{y1} = t_{TOF} + t_{DET,y1} + t_{Laser} + t_{Trans} - t_{Lauf} \quad (3.2.9)$$

Zusätzlich werden die im Nanosekundenbereich liegenden Zeiten der Laserausbreitung  $t_{Laser}$ , der elektronischen Schaltzeiten  $t_{Trans}$  und der Trigger-Übermittlungsdauer  $t_{Lauf}$  zu  $t_{offset}$  zusammengefasst.

$$t_{y1} = t_{TOF} + t_{DET,y1} + t_{offset} \quad (3.2.10)$$

$t_{offset}$  kann mithilfe direkter Streulichtmessungen oder mithilfe des quadratischen Flugzeitverhaltens (vgl. Gl. 2.4.26) zu  $< 50 \text{ ns}$  bestimmt werden. Die Gesamtlaufzeit der helikalen Drahtwicklung ist die Summe der Einzellaufzeiten, abhängig von der Drahtlänge und beträgt für die verwendete Delay-Line (DLD80) 100 ns.

$$t_{DET,y1} + t_{DET,y2} = t_{konst} = 100 \text{ ns} \quad (3.2.11)$$

Die Flugzeit ergibt sich mit den Gleichungen 3.2.10 und 3.2.11 zu:

$$t_{TOF} = \frac{t_{y1} + t_{y2}}{2} - \frac{t_{konst}}{2} - t_{offset} \quad (3.2.12)$$

Äquivalent gelten die Gleichungen auch für die Signalleitung in X-Richtung und die Verifizierung eines Ereignisses erfolgt über das Kriterium:

$$t_{y1} + t_{y2} \stackrel{\text{def}}{=} t_{x1} + t_{x2} \quad (3.2.13)$$

Die Bestimmung der Position errechnet sich mit der vom Hersteller gegebenen Geschwindigkeit senkrecht zur Wicklung von  $(1.05 \pm 0.05) \text{ mm / ns}$  und der Differenz der Laufzeiten der jeweiligen Signalleitung zu:

$$\Delta y[\text{mm}] = (t_{DET,y1} - t_{DET,y2})/2 \cdot \frac{1.05 \text{ mm}}{\text{ns}} \quad (3.2.14)$$

### 3 Experiment

---

Äquivalent gilt die Gleichung 3.2.14 auch für die Signalleitung in X-Richtung. Das Zentrum des Detektors erhält nach dieser Definition die Koordinaten (0,0). Die vorgestellte Analyse zur Messung einzelner Ionen wird auch als *single ion counting*, oder (*sic*)-Methode bezeichnet. Die Beschreibung zur Multimolekülmessung erfolgt in Kap. 4.4.2.

### 3.2.5 Steuerung und Datenaufnahme

Die zeitlich exakte Ansteuerung der Komponenten wird durch einen Delay-Generator (PS 350 Stanford Research Systems) erreicht, der für alle Messungen Triggerpulse mit einer Wiederholrate von 10 Hz erzeugt. Der Startimpuls mit einer Länge von 220  $\mu\text{s}$  und einer Amplitude von 4 V initiiert die Öffnung der Molekularstrahldüse. Mit einer Verzögerungszeit von 380  $\mu\text{s}$  erfolgt die Q-Switch-Schaltung des Nd:YAG-Pumplasers. Der Startpunkt der Messung  $t_0$  wird durch einen Triggerpuls definiert, der mithilfe einer Photodiode aus einem Nd:YAG-Pumplaser-Reflexanteil generiert wird. Er definiert den Zeitpunkt der Licht-Materie-Wechselwirkung im Massenspektrometer. Die nach der Detektion vom Differenzverstärker an das Oszilloskop übermittelten Signale werden mithilfe eines Auswertprogrammes REMPI09 (von A. I. Chichinin) digitalisiert und am PC gespeichert. Die Routine des Auswertprogrammes prüft zum einen das Kriterium der Gleichung 3.2.13, zum anderen muss jeder Signalpuls der vier Eingangssignale einen Mindestgrenzwert überschreiten, um vom Hintergrundrauschen abgetrennt zu werden. In einigen Fällen zeigen sich nur auf drei von vier Leitungen auswertbare Signale. Die Detektionseffizienz der Routine ist deshalb kleiner als 1, wird von A. Chichinin auf 0.9 determiniert<sup>51</sup> und beinhaltet zusätzlich den Informationsverlust durch zeitlich und räumlich überlappende Signale.

Jeder resonanzverstärkte Multiphotonenprozess findet in einem spektralen Wellenlängenbereich statt, der durch das Auflösungsvermögen des optischen Gitters des Farbstofflasers mit  $\Delta\lambda = \lambda/nN$  zu  $0.18 \text{ cm}^{-1}$  begrenzt ist.  $\lambda$  entspricht der Wellenlänge,  $n$  der Beugungsordnung und  $N$  der Zahl der ausgeleuchteten Gitterlinien. Der Wellenlängenbereich über die Linienbreite des Anregungszustands wird vor jeder Messung im kleinstmöglichen Intervallschritt von 0.0005 nm ( $\sim 0.024 \text{ cm}^{-1}$ ) abgescannt. Die Messung erfolgt bei der Wellenlänge maximaler Signalintensität der jeweiligen Rotationslinie.

Die Datenaufnahme erfolgt in zwei unterschiedlichen Modi, welche der Beschreibung der Dissoziationsproduktverteilung zum einen (Modus I) und der Bestimmung der Absorptionsquerschnitte zum anderen (Modus II) dienen.

Modus I entspricht einer Langzeitmessung mit der (sic)-Methode zur Bestimmung der Anisotropie des Molekülzerfalls in Abhängigkeit des Dissoziationskanals (bzw. der Dissoziationsgeschwindigkeit) und des Übergangszustandes. Die verwendete Laserpulsenergie liegt im Mikrojoulebereich. Sie wird zustandsselektiv auf eine Ionenausbeute von etwa 0.1 bis 0.6 Ionen pro Laserpuls eingestellt. Die Gesamtionenzahlen der Messung eines Übergangszustandes reichen je nach Ionenausbeute und Stabilität der Messparameter von

### 3 Experiment

---

10000 bis 40000 Ionen. Die Messparameter sind der Analysegasvordruck, das Arbeitsverhalten der Molekularstrahldüse, die Wellenlänge und die Laserleistung und werden während der Messung auf Konstanz überprüft.

Modus II entspricht einer REMPI-Messung über einen möglichst großen Laserpulsenergiebereich und dient der Ermittlung der Zwei- und Dreiphotonenabsorptionsquerschnitte der Analyten DCl und HCl. Die verwendeten Laserpulsenergien erstrecken sich von 0.5  $\mu\text{J}$  bis 10  $\mu\text{J}$  und sind nach unten begrenzt durch die geringe Zahl erzeugter Ionen, nach oben durch die Sättigung der Detektionseinheit. Die Messdauer wird der Ionenausbeute angepasst, sodass Messungen bei kleinen Laserpulsenergien dem Modus I entsprechen: Langzeitmessungen mit der (sic)-Methode. Mit zunehmender Laserpulsenergie erhöhen sich die Ionenzahlen pro Laserschuss, die Messdauer wird verkürzt und durch eine Repetitionszahl von mindestens 3000 Laserpulsen begrenzt.

Die mittels der Gleichungen 3.2.12 und 3.2.14 berechneten Koordinaten  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  und  $t_{\text{TOF}}$  werden in einem dreispaltigen ACSII-Format gespeichert. Bevor die in Kapitel 2.4.1 aufgeführte Berechnung der Geschwindigkeitsvektoren angewandt werden kann, wird mittels Drehmatrix der aufbaubedingte  $23^\circ$  Winkel zwischen Laserstrahl und X-Wicklung bzw. Molekularstrahl und Y-Wicklung berichtigt. Die Intensität der Laserpulse wird mittels des pyrolytischen Sensors (ES111c, Thorlabs) kontinuierlich überwacht und zu jeder Messung gemittelt. Die absolute Detektionseffizienz (ADE) beschreibt den Anteil der detektierten Ionen an der Zahl der tatsächlich erzeugten Ionen. Sie setzt sich als Produkt der MCP-Detektionseffizienz (0.65), des Verlustanteils durch Stöße mit Netzgittern (0.648) und der Detektionseffizienz der DL-Routine (0.9) zusammen. Der Kehrwert der ADE beträgt 2.63 und wird als Korrekturfaktor für jeden Messvorgang auf die Zahl der ermittelten Ionen angewandt.

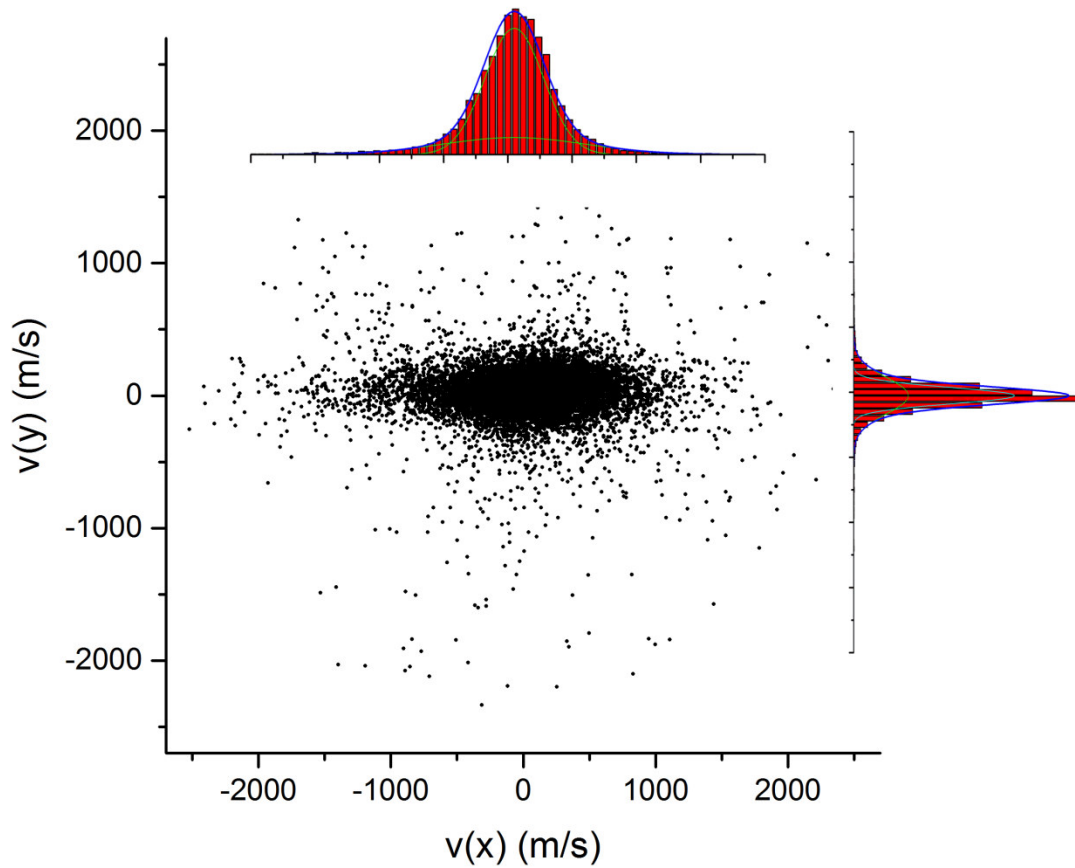
### 4 Ergebnisse und Diskussion

#### 4.1 Methoden der Vorwärtsfaltung

Wie in Kapitel 2.4 bereits beschrieben, bietet die Apparatur die Möglichkeit der dreidimensionalen Dissoziationsimpulsvektoranalyse. Die kartesische Aufteilung der drei Raumachsen des Laborkoordinatensystems erfolgt parallel zum Laserstrahl (X-Achse), parallel zum Molekularstrahl (Y-Achse) und parallel zur Spektrometerachse (Z-Achse), welche auch als Flugzeitachse bezeichnet wird. Die für die Zweiphotonenabsorption benötigte große Photonendichte wird in Kapitel 3.2.2 und Kapitel 4.4 durch den Laserfokus beschrieben, welcher im gleichen Laborsystem durch die abhängigen Parameter  $x$  und  $r$  (Radius in  $yz$ -Ebene) beschrieben ist. Die vorhandene Elongation des Laserfokus in X-Richtung ist eine einflussreiche Störquelle bei der Messung der Geschwindigkeitsvektoren und in Abb. 4.1.1, in der Geschwindigkeitsvektoranalyse für nichtdissoziierende Ionisationsprodukte, vorzufinden. Sie bewirkt eine nicht zu vernachlässigende Vergrößerung des Ionisationsvolumens und sollte in jedem Fall so klein wie möglich gehalten werden.

Die Korrektur oder Berücksichtigung der Elongation in X-Richtung ist Bestandteil dieses Kapitels. Es wird eine Methode vorgestellt, die mit Hilfe des Vorwärtsfaltungsformalismus nicht bloß die X-Elongation berücksichtigt, sondern gleichzeitig auch teilüberlagerte Geschwindigkeitsverteilungen separiert und deren Anisotropie und den Anteil an der Gesamtverteilung der jeweiligen Ionensorte ermittelt.

In Abb. 4.1.1 ist die  $\text{DCI}^+$ -Ionen-Geschwindigkeitsverteilung entlang der X- und Y-Achse dargestellt. Die Breite in Y-Achsenrichtung ist durch den Radius des Laserfokus und den Elektronenrückstoßimpuls definiert. Die Breite in X-Richtung ist maßgeblich durch die Fokusslänge in Strahlenrichtung gegeben und zeigt hier etwa die doppelte Halbwärtsbreite im Vergleich zur Y-Verteilung. Aufgrund des großen Massenunterschieds zwischen Elektron und Ion ist die  $\text{DCI}^+$ -Ionisationsgeschwindigkeit sehr klein (etwa 14.9 m/s) und wird hier vernachlässigt bzw. als Teil des Anregungsvolumens betrachtet.



**Abb. 4.1.1:** Projektion der  $\text{DCI}^+$ -Geschwindigkeiten in die XY-Ebene mit den Geschwindigkeitsverteilungen entlang der Achsen.  $(2+1)\text{-REMPI } V^1\Sigma^+ \leftarrow \leftarrow X^1\Sigma^+ (15,0)$  Die Verteilungen werden durch die Gaußfunktionen  $g$  aus Gleichung 4.1.1 beschrieben. Die Parameter sind:  $A_{x3}=245.5$ ,  $A_{x4}=1828.1$ ,  $x_{x3}=x_{x4}=0$ ,  $w_{x3}=323.0$ ,  $w_{x4}=789.0$  und  $A_{y3}=1404.3$ ,  $A_{y4}=4139.9$ ,  $x_{y3}=x_{y4}=0$ ,  $w_{y3}=195.7$  und  $w_{y4}=89.0$ .

Im Fall einer Moleküldissoziation erhalten wir mit z. B.  $\beta = 2$  eine Produktverteilung, die einer Summe aus den theoretischen Verteilungen der Abb. 2.3.2- $(\beta=2)$  gleicht, bei denen der Entstehungsort jedem Punkt im Anregungsvolumen des Laserfokus entspricht. Die daraus resultierende Verteilung wird in dieser Arbeit aufgrund der Form als Sandwichverteilung bezeichnet. Dabei führt die Verbreiterung (speziell in X-Richtung) zu übergroßen Geschwindigkeitsvektoren, wenn für den Ursprung der Vektoren der Schwerpunkt der Verteilung gewählt wird. Eine Korrektur des Ursprungs der Geschwindigkeitsvektoren (was äquivalent ist zu einer Datenänderung des Auftreffortes/-zeit, also der Messdaten) ist nur möglich, wenn entweder der exakte Ursprungsort bekannt ist, was nicht der Fall ist, oder die Produktgeschwindigkeit bekannt ist und der Vektor auf die entsprechende Länge angepasst werden kann. Eine Methode zur Anpassung der Geschwindigkeitsvektoren wurde von A. I. Chichinin erstellt. Die Methode basiert auf der Grundlage der Arbeit von M.J.J. Vrakking<sup>68</sup> und ist geeignet, wenn die Produktverteilung ausschließlich durch eine Geschwindigkeit, also



## 4 Ergebnisse und Diskussion

---

durch einen beobachtbaren bzw. messbaren Dissoziationskanal beschrieben wird. Für das HCl-Molekül wurde bereits gezeigt, dass für die Erzeugung von Chloranionen die Dissoziation in das Ionenpaar  $\text{H}^+$  und  $\text{Cl}^-$  zuständig ist und dabei genau eine  $\text{Cl}^-$ -Produktgeschwindigkeit auftritt.<sup>44</sup> Aus den Gleichungen 4.3.3 bis 4.3.8 ist ersichtlich, dass es für die kationischen Fragmente  $\text{D}^+$  und  $\text{Cl}^+$  mehrere Erzeugungsmöglichkeiten und entsprechend mehrere Geschwindigkeitsverteilungen der Ionenprodukte gibt. In diesem Fall wird für die Berücksichtigung der Signalverbreiterung, neben einer gewöhnlichen analytischen Entfaltung mittels Gaußfunktionen, eine auf die Messmethode zugeschnittene Vorwärtsfaltung verwendet. Diese wurde speziell für die Auswertung von Messungen, die unter Dissoziation aus verschiedenen Zerfallskanälen und daher mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten zerfallen, entwickelt.

### 4.1.1 Vorwärtsfaltungsformalismus

Als Erstes sei erneut gesagt, dass die Messdaten bei dieser Methode nicht verändert werden. Es handelt sich um eine Gewichtung der Messdatenpunkte, die sich aus dem Vergleich der gemessenen mit einer aus den Messdaten entfalteten Verteilung ergibt. Speziell die Geschwindigkeitsverteilung und die Anisotropie der Dissoziationsprodukte, die sich aus der Häufigkeit der Vektorbeträge bzw. der Häufigkeit der Ionen pro Winkелеlement berechnen, werden mit dieser Methode optimiert.

Im allgemeinen Fall wird die Faltung zweier integrierbarer Funktionen  $f(x) \cdot g(x)$  durch das Integral von  $f(\tau) \cdot g(x-\tau)$  über den gesamten Raum  $d\tau$  gebildet. Für den Fall, dass sowohl  $f(x)$ , als auch  $g(x)$  durch eine Summe von zwei Gaußfunktionen beschrieben wird, ergibt sich als gefaltete Funktion  $h(x)$  wieder eine Summe aus Gaußfunktion. Diese Form der Faltung wird für die Datenauswertung in X- und Y-Richtung zu Vergleichszwecken verwendet.

$$\begin{aligned}
 \text{Allgemein: } \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{f(\tau)}_{\left( A_1 e^{-\frac{(\tau-x_1)^2}{2w_1^2}} + A_2 e^{-\frac{(\tau-x_2)^2}{2w_2^2}} \right)} \cdot \underbrace{g(x-\tau)}_{\left( A_3 e^{-\frac{(x-x_3-\tau)^2}{2w_3^2}} + A_4 e^{-\frac{(x-x_4-\tau)^2}{2w_4^2}} \right)} d\tau = h. \\
 \int_{-\infty}^{\infty} \left( A_1 e^{-\frac{(\tau-x_1)^2}{2w_1^2}} + A_2 e^{-\frac{(\tau-x_2)^2}{2w_2^2}} \right) \cdot \left( A_3 e^{-\frac{(x-x_3-\tau)^2}{2w_3^2}} + A_4 e^{-\frac{(x-x_4-\tau)^2}{2w_4^2}} \right) d\tau = \\
 \frac{\sqrt{2\pi} A_1 A_3}{\sqrt{\frac{1}{w_1^2} + \frac{1}{w_3^2}}} e^{-\frac{(x-x_1-x_3)^2}{2(w_1^2+w_3^2)}} + \frac{\sqrt{2\pi} A_2 A_3}{\sqrt{\frac{1}{w_2^2} + \frac{1}{w_3^2}}} e^{-\frac{(x-x_2-x_3)^2}{2(w_2^2+w_3^2)}} + \\
 \frac{\sqrt{2\pi} A_1 A_4}{\sqrt{\frac{1}{w_1^2} + \frac{1}{w_4^2}}} e^{-\frac{(x-x_1-x_4)^2}{2(w_1^2+w_4^2)}} + \frac{\sqrt{2\pi} A_2 A_4}{\sqrt{\frac{1}{w_2^2} + \frac{1}{w_4^2}}} e^{-\frac{(x-x_2-x_4)^2}{2(w_2^2+w_4^2)}} \quad (4.1.1)
 \end{aligned}$$

In einem solchen Fall ist die Dekonvolution analytisch nach dem Satz von Cramér möglich, wenn die Funktion  $h$  und eine der gefalteten Funktionen  $f$  oder  $g$  bekannt sind. Die Funktion  $h$  entspricht dabei den gemessenen Daten, die Funktion  $g$  sei die sog. Punktspreizfunktion (PSF) und  $f$  ist demnach das gesuchte „unverfälschte“ Messsignal.

Explizit ist  $h$  immer durch die drei Histogramme der Komponenten  $x$ ,  $y$ ,  $z$  der Geschwindigkeitsvektoren einer Messung gegeben. Die PSF entspricht den Histogrammen der Komponenten  $x$ ,  $y$ ,  $z$  der Geschwindigkeitsvektoren ohne Dissoziationsmoment. Die Funktionen  $h$  und  $g$  sind folglich äquivalent, wenn keine Dissoziation vorliegt, was für die Messungen der  $\text{DCI}^+$ -Ionen der Fall ist. So kann  $g$  direkt aus der Messung der  $\text{DCI}^+$ -Ionen

## 4 Ergebnisse und Diskussion

---

bestimmt werden. Die gesuchte Funktion  $f$  ist in diesem Fall das neutrale Element der Faltung, eine Deltafunktion, die zu erwartende punktförmige Verteilung bei punktförmigem Anregungsvolumen und ohne Dissoziationsmoment. Oder anders ausgedrückt: Aufgrund des nicht punktförmigen Laserfokuses erhalten wir als Ergebnis der  $\text{DCI}^+$ -Ionenverteilung die Form des Anregungsvolumens, die PSF  $g$ .

Die Parameter  $A_3$ ,  $A_4$ ,  $x_3$ ,  $x_4$ ,  $w_3$  und  $w_4$  (folglich als  $A_{3,4}$ ,  $x_{3,4}$  und  $w_{3,4}$  zusammengefasst) werden durch Anpassen der Funktion  $g$  an die Geschwindigkeitsverteilungen je in X-, Y- und Z-Achse gewonnen. Sie repräsentieren die Projektionen der  $\text{DCI}^+$ -Ionen-Gesamtmessung auf die drei Koordinatenachsen. Darauf folgend wird die Anpassung der Parameter  $A_{3,4}$  und  $w_{3,4}$  für die jeweilige mittlere Flugzeit ( $x_3=x_4=0$ ) der zu beobachtenden Ionenfragmente ( $\text{H}^+$ ,  $\text{D}^+$ ,  $\text{Cl}^+$  oder  $\text{Cl}^-$ ) vorgenommen. Die Gleichungen 2.4.23 und 2.4.24 bzw. 2.4.1 und 2.4.2 beschreiben sowohl die Relation zwischen der Breite des Flugzeitsignals und dessen Geschwindigkeitskomponente  $v_z$ , als auch die Relation zwischen der Breite des Detektorsignals (XY-Ebene) und den Geschwindigkeitskomponenten  $v_x$  und  $v_y$ . Für eine gegebene Breite der Flugzeitverteilung nach Gl. 2.4.24 ist die zugehörige Breite der PSF-Geschwindigkeitsverteilung in Z-Richtung proportional zu  $1/t_0^2$  und damit direkt proportional zu  $U_{acc}/m_i$ , mit  $U_{acc}$  der Beschleunigungsspannung und  $m$  der Masse des Fragments  $i$ . Daraus folgt bei konstanter Beschleunigungsspannung:

$\Delta v_{i,z} = \Delta v_{\text{DCI}^+,z} m_{\text{DCI}}/m_i$ , mit  $\Delta v_{i,z}$  der Breite der Geschwindigkeitsverteilung in Z-Richtung des Fragments  $i$ . Der Zusammenhang für die X- und Y-Achsen ergibt sich aus der Konstanz des Anregungsvolumens. Das bedeutet, dass alle nicht dissoziierenden Ionen, unabhängig von ihrer Masse, das gleiche Signal in X- und Y-Richtung am Detektor erzeugen. Geringfügige Unterschiede ergeben sich durch wellenlängenabhängige Elektronenrückstoßimpulse und Abweichungen in der Justage der Messapparatur. Diese Unterschiede werden jedoch berücksichtigt, indem für jede Messung eine eigene PSF bestimmt wird. Die Breite der PSF-Geschwindigkeitsverteilungen in X- und Y-Richtung für die Fragmente  $i$  lautet damit:

$\Delta v_{i,xy} = \Delta v_{\text{DCI}^+,xy} \sqrt{m_{\text{DCI}}/m_i}$ . Aufgrund der Proportionalität zwischen den  $w$ -Parametern der Gaußfunktionen und  $\Delta v$  gilt ebenso:  $w_{i,z} = w_{\text{DCI}^+,z} m_{\text{DCI}}/m_i$  und  $w_{i,xy} = w_{\text{DCI}^+,xy} \sqrt{m_{\text{DCI}}/m_i}$ . Die Anpassung der A-Parameter erfolgt bei gleicher Zahl der detektierten Ionen über die Beziehung  $A_i = A_{\text{DCI}} w_{\text{DCI}}/w_i$  für alle Achsen.

Die Verwendung der angepassten Parameter in der analytischen Lösungsgleichung 4.1.1 für den Fit von Messdaten, die unter Dissoziation in die Fragmente  $\text{H}^+$ ,  $\text{D}^+$  oder  $\text{Cl}^+$  zerfallen, ergibt für die Verteilung in X- und Y-Richtung die „entfaltete“ Funktion  $f$  mit den

## 4 Ergebnisse und Diskussion

---

Parametern  $A_{1,2}$ ,  $x_{1,2}$  und  $w_{1,2}$ . Die Verteilung in Z-Richtung kann mit dieser analytischen Dekonvolutionsmethode nicht korrigiert werden, weil die Beschreibung der Flugzeitverteilung durch die Gaußfunktionen unzureichend ist.

Eine zweite, speziell entwickelte Vorwärtsfaltungsroutine basiert auf der gleichen Vorgehensweise für die Bestimmung der PSF  $g$ . Die Verteilungen aus Dissoziationsmessungen mit den Fragmenten  $H^+$ ,  $D^+$ ,  $Cl^-$  und  $Cl^+$  werden in diesem Fall aber nicht mit einer analytischen Lösungsfunktion angepasst, sondern mit einer endlichen Summe aus Idealverteilungsfunktionen. Diese Funktionen leiten sich aus den in Kapitel 2.3.1 genannten Gleichungen 2.3.9 und 2.3.10 der Anisotropie ab. Die Projektion einer dreidimensionalen Fragmentverteilung mit einer Geschwindigkeit  $v$  auf die X- oder Y-Achse ergibt

$$f(\chi) = N \left( \frac{1}{2v} \left( \frac{\beta}{4} + 1 \right) - \frac{3\beta}{8v^3} \chi^2 \right). \quad (4.1.2)$$

$f(\chi)$  beschreibt die Zahl der Ionen mit der Geschwindigkeitskomponente  $\chi$  ( $\equiv v_x$  oder  $v_y$ ) im Intervall  $\{-v \geq \chi \geq v\}$ . Die Projektion auf die Z-Achse gibt

$$f(v_z) = N \left( \frac{1}{2v} \left( 1 - \frac{\beta}{2} \right) + \frac{3\beta}{4v^3} v_z^2 \right). \quad (4.1.3)$$

Dabei entspricht  $N$  der Zahl der Ionen,  $v$  der idealen Geschwindigkeit der Ionen und  $\beta$  dem Anisotropieparameter. Unter Einführung des Ausrichtungsparmeters  $a$  und  $v_m$  ( $m=1,2,3,\dots$ ), für die Beschreibung mehrerer unterschiedlicher, idealer Geschwindigkeiten, werden  $f(\chi)$  und  $f(v_z)$  zusammengefasst zu  $f(\xi, m)$ , mit  $\xi = v_x, v_y$  oder  $v_z$ .

$$f(\xi, m) = N \left( \frac{1}{2v_m} \left( \frac{\beta}{4a} + 1 \right) - \frac{3\beta}{8av_m^3} \xi^2 \right) = f_{x,y,z,m}. \quad (4.1.4)$$

Der Parameter  $a$  hat den Wert 1 für die Beschreibung der Verteilung in X- und Y-Richtung und den Wert  $-1/2$  für die Beschreibung der Verteilung auf der Z-Achse.

Aus der diskreten Faltung von Gleichung 4.1.4 mit der PSF  $g$  resultiert die Funktion  $h$  mit der die Anpassung an die Messergebnisse mit Dissoziationsimpuls vorgenommen wird.

$$h(\xi) = \sum_{m=1}^{vel} \sum_{k=-n}^n A_m \cdot f_{x,y,z,m}(k \cdot \Delta x) \cdot \left( A_3 e^{-\frac{1}{2}(\xi - k \cdot \Delta x - x_3)^2 / w_3^2} + A_4 e^{-\frac{1}{2}(\xi - k \cdot \Delta x - x_4)^2 / w_4^2} \right) \quad (4.1.5)$$

## 4 Ergebnisse und Diskussion

---

Die erste Summe erstreckt sich über die Zahl der Zerfallskanäle *vel* bzw. die Zahl der Geschwindigkeitskomponenten  $v_m$ , die sich aus der Theorie oder auch aus der gemessenen Flugzeitverteilung ermitteln lässt. Die zweite Summe erstreckt sich von  $-n$  bis  $n$ , mit  $2n+1$  um je  $\Delta x$  zueinander verschobenen Funktionen  $g$ . Die Verschiebung  $\Delta x$  ist durch die Geschwindigkeit  $v_m$  aus Gleichung 4.1.4 begrenzt und über die Zahl der Summanden definiert zu  $\Delta x = v_m/n$ . Die Zahl der Summanden  $n$  wird über das Auflösungsvermögen der PSF  $g$  bestimmt. Es soll mindestens das Rayleighkriterium unterschritten werden, sodass überlagerte PSF nicht mehr getrennt werden können. Die damit verbundene Überabtastung wird bei der Faltung mit einfachen Gaußfunktionen erreicht, wenn der Abstand  $\Delta x$  die halbe Breite bei halber Höhe nicht überschreitet. Bei der Verwendung von einer Summe aus zwei Gaußfunktionen, deren breitere Funktion, mit kleinerer Amplitude, kaum zur Gesamtbreite beiträgt, zeigt sich, dass auch größere (Faktor  $1.\overline{33}$ ) Abstände als die Halbwertsbreite der schmalen Funktion gewählt werden können. Empirisch wird hier  $n \geq \frac{v_m \cdot 2}{1.33 \text{ FWHM}}$  festgestellt, damit das Rayleighkriterium erfüllt ist.

Der jeweils zu einer Geschwindigkeit  $v_m$  gehörende Faktor  $A_m$  gibt direkt den relativen Anteil der Teilchen mit dem Geschwindigkeitsbetrag  $v_m$  in der gesamten Verteilung an, wenn der Faktor  $N$  aus Gleichung 4.1.4 als Normierungsfaktor der diskreten Summe verwendet wird.

$$N = \frac{8anv}{(4an-\beta) \cdot (2n+1)} \quad (4.1.6)$$

Mithilfe des Faktors ist die Summation unabhängig von  $a$  (der Projektionsachse),  $n$  (der Zahl der summierten Gaußfunktionen  $g$ ),  $v$  (der Geschwindigkeit bzw. Breite der Faltung und Abstand der Gaußfunktionen) und  $\beta$  (der Anisotropie des Zerfalls).

Die Variablen dieser Vorwärtsfaltung sind  $v_m$ ,  $\beta_m$  und  $A_m$ . Sie werden bei der Anpassung von  $h_{xyz}$  an die drei Histogramme global gehalten, sodass für die REMPI-Messungen über **einen** angeregten Zwischenzustand, für jeden messbaren Zerfallskanal eine Geschwindigkeit, ein Anisotropieparameter und der relative Anteil des Zerfallskanals an der Gesamtverteilung bestimmt werden können.

### 4.1.2 Anwendungsbeispiel der entwickelten Vorwärtsfaltung

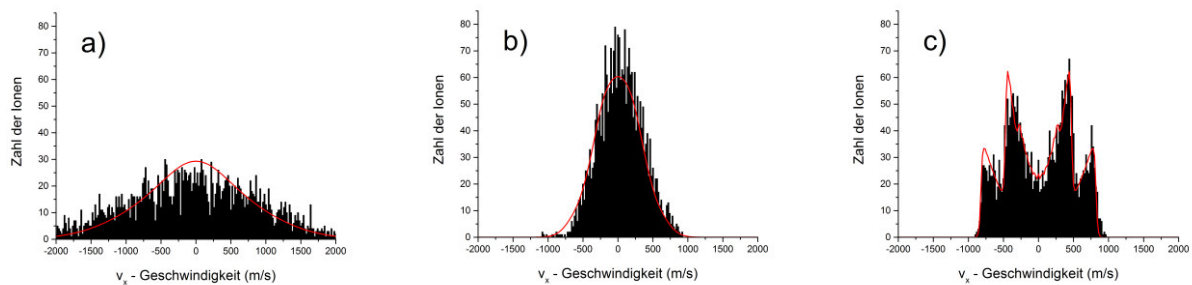
Das Verfahren wird auf alle Messungen in dieser Arbeit angewandt und um ein besseres Verständnis von der Methode zu bekommen wird als Beispiel die Auswertung der (2+1)-REMPI von DCI des Übergangs  $V \ ^1\Sigma^+ \leftarrow \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (16,0) Q_0$  demonstriert und die daraus erzielten Ergebnisse der räumlichen Verteilung der Chlorkationen präsentiert.

Abbildung 4.1.1 zeigt bereits eine typische Verteilung der Geschwindigkeitsvektoren des Muttermoleküls  $DCI^+$ . Für den hier betrachteten Übergang  $V \ ^1\Sigma^+ \leftarrow \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (16,0) Q_0$  führt die Anpassung einer Summe aus zwei Gaußfunktionen an die Projektionen der Geschwindigkeitsvektoren auf die Koordinatenachsen und die anschließend für das Fragment  $Cl^+$  durchzuführende Korrektur der Breiten und Amplituden zu den Parametern der PSF:

**Tab. 4.1.1:** Parameter der PSF g, erstellt aus den Projektionen der Geschwindigkeitsverteilung der  $DCI^+$ -Messung mit dem angeregten Zustand  $V$ ,  $v'=16$ ,  $J'=0$  als Resonanzniveau.

$A_{x3,4} = 36.69 / 71.19$	$[x_{x3,4} = 0 / 0]$	$w_{x3,4} = 233.4 / 769.1$
$A_{y3,4} = 337.7 / 198.7$	$[x_{y3,4} = 0 / 0]$	$w_{y3,4} = 85.6 / 171.7$
$A_{z3,4} = 2436.0 / 277.5$	$[x_{z3,4} = 0 / 0]$	$w_{z3,4} = 21.4 / 40.1$

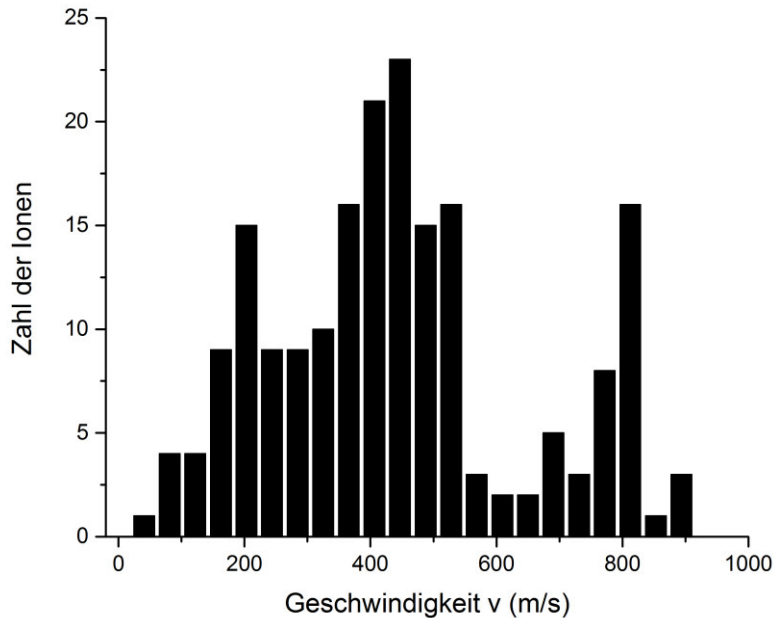
Die Histogramme werden immer mit  $x_0 = 0$  m/s um den Ursprung zentriert, sodass die  $x_{xyz}$ -Parameter der horizontalen Verschiebung keine Relevanz aufweisen. Die Amplituden der drei Funktionen sind abhängig von der Zahl der detektierten  $DCI^+$ -Ionen, die Verteilungen besitzen aber den gleichen Flächeninhalt aufgrund der gleichen Zahl der gemessenen Ionen. Die Histogramme der Geschwindigkeitsvektoren der  $Cl^+$ -Ionenfragmente sind unten stehend abgebildet und zeigen, bezogen auf Gleichung 4.1.4, eine ähnliche Form in der X- und Y-Richtung und eine, der Anisotropie geschuldeten, komplex strukturierten Verteilung auf der Z-Achse.



**Abb. 4.1.2:** Geschwindigkeitsverteilungen der  $Cl^+$ -Ionen des Anregungsübergangs  $V \ ^1\Sigma^+ \leftarrow \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (16,0) Q_0$ . a) Verteilung entlang der X-Achse b) Verteilung entlang der Y-Achse c) Verteilung entlang der Z-Achse. Die roten Kurven sind die gefalteten Fitfunktionen  $h_{xyz}$  nach der Anpassung an die Histogramme.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Die Verteilungen a) und b) sollten idealerweise gleich sein, was den Umkehrschluss zulässt, dass die breite Verteilung entlang der X-Achse bzw. der Laserrichtung die größte Messungenaugigkeit einbringt. Um die Zahl der unterscheidbaren Geschwindigkeitskanäle zu bestimmen, bietet sich das *Core Sampling*<sup>69</sup> an. Dabei wird eine Teilmenge der Vektoren mit  $\sqrt{v_x^2 + v_y^2} < 200$  m/s betrachtet. Bildlich gesprochen wird aus der „Sandwichverteilung“ entlang der Z-Achse eine Säule mit dem Radius 200 m/s ausgeschnitten und aus dieser Teilmenge eine Geschwindigkeitsverteilung erstellt (siehe Abb. 4.1.3). Im Gegensatz zur Verteilung in Abb. 4.1.2 c) wird aus Abb. 4.1.3 leicht ersichtlich, dass die gesamte Messung aus mindestens drei unterschiedlichen Geschwindigkeitsanteilen aufgebaut ist. Wichtig zu vermerken ist, dass diese Methode zur Evaluierung der Geschwindigkeitskomponenten senkrechte Übergänge, also Vektorverteilungen mit  $\beta = -1$  nur partiell berücksichtigt. Eine Möglichkeit diese Einschränkung zu umgehen besteht in der Segmentierung des Datensatzes in „Scheiben“, die jeweils in der YZ-Ebene liegen. Der Nachteil dieser Methode ist, dass in der Regel nur ein sehr kleiner Teil des Datensatzes zur Betrachtung verbleibt. Generell ist es deshalb ratsam die Bandbreite der Geschwindigkeitsverteilungen aus theoretischen Berechnungen zum Vergleich heranzuziehen, um den Index *vel* in Gleichung 4.1.5 und die entsprechenden Geschwindigkeiten zu ermitteln.



**Abb. 4.1.3:** Häufigkeit der  $\text{Cl}^+$ -Ionen-Geschwindigkeitsvektoren der Teilmenge aus v, mit  $\sqrt{v_x^2 + v_y^2} < 200$  m/s. Die Verteilung ist durch mindestens drei Geschwindigkeitsanteile charakterisiert. 200 m/s, 450 m/s und 800 m/s. Sie sind die Startparameter  $v_{1-3}$  für die Anpassung der Funktion  $h$  an die Projektionen der Geschwindigkeiten auf die Achsen X, Y und Z der Messung der  $\text{Cl}^+$ -Ionen.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Der Index  $m$  aus Gleichung 4.1.5 läuft in diesem Fall von 1 bis 3. Die dazugehörigen Anpassungs-Startwerte für die Geschwindigkeit sind nach Abb. 4.1.3 gegeben mit  $v_1 = 200$  m/s,  $v_2 = 450$  m/s und  $v_3 = 800$  m/s.

Der Index  $n$  besitzt für jedes  $v_m$  und für jede Breite der Gaußfunktionen  $\text{FWHM}_{xyz}$  einen Mindestwert, der nicht unterschritten werden sollte.

**Tab. 4.1.2:** Index  $n_{v,xyz}$  der Fit-Funktion  $h_{xyz}$ . Der Index  $m$  läuft von 1 bis 3.

$n_{v200,x} \geq 0.35$	$n_{v450,x} \geq 0.80$	$n_{v800,x} \geq 1.42$
$n_{v200,y} \geq 1.77$	$n_{v450,y} \geq 3.99$	$n_{v800,y} \geq 7.09$
$n_{v200,z} \geq 7.98$	$n_{v450,z} \geq 17.95$	$n_{v800,z} \geq 31.91$

Es wird für jede Geschwindigkeit das größte  $n$  gewählt, sodass die Anpassung der Verteilungen in X- und Y-Richtung zwar überabgetastet ist, aber das Rayleighkriterium an der Z-Achse genau erfüllt wird. Die Indizes  $n_v$  sind:  $n_{v1} = 8$ ,  $n_{v2} = 20$  und  $n_{v3} = 32$ . Diese Indizes werden für die Anpassungen aller  $\text{Cl}^+$ -Messungen konstant gehalten, das heißt es wird für jeden Messdatensatz, der durch drei Geschwindigkeitsanteile beschrieben wird, die gleiche Fitfunktion verwendet. Die ausformulierte Gleichung  $h_{xyz}$  ist aufgrund der vielen Summanden recht groß und deshalb in Kapitel 7.1, dem Anhang zu finden. Die Anpassung von  $h_{xyz}$  erfolgt gleichzeitig an den Geschwindigkeitsverteilungen von  $v_x$ ,  $v_y$  und  $v_z$ . Die variablen Parameter der Anpassung sind  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  und  $A_3$ . Sie werden global angepasst. In den Abbildungen 4.1.2 a bis c sind die Ergebnisse der Anpassung in Form einer roten Kurve zu erkennen und in folgender Tabelle 4.1.3 zusammengefasst.

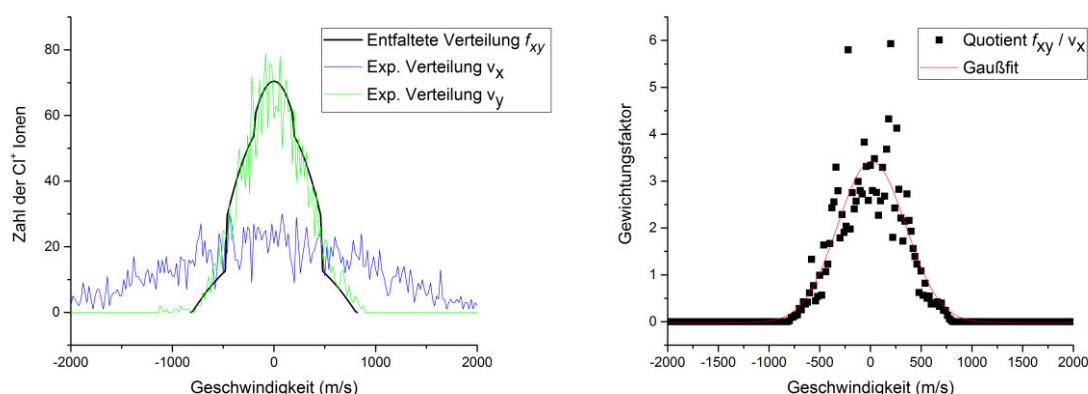
**Tab. 4.1.3:** Fitparameter  $A_m$ ,  $v_m$  und  $\beta_m$  der Funktion  $h_{xyz}$  (Gl. 4.1.5).

$v_1 = 182 \pm 20$ m/s	$\beta_1 = 0.72 \pm 0.37$	$A_1 = 0.021 \pm 0.006$	(6.3%)
$v_2 = 448 \pm 4$ m/s	$\beta_2 = 0.98 \pm 0.17$	$A_2 = 0.183 \pm 0.014$	(55.0%)
$v_3 = 782 \pm 6$ m/s	$\beta_3 = 1.96 \pm 0.34$	$A_3 = 0.129 \pm 0.007$	(38.7%)

Alle interessanten Ergebnisse sind nun bestimmt. Warum noch eine Gewichtung? Die Gewichtung ist für die Visualisierung der Messergebnisse erforderlich. Die in den Tabellen zusammengefassten Ergebnisse können somit durch adäquate Darstellungen verbildlicht werden und der Effekt der Methode wird durch den Vergleich der Darstellungen direkt sichtbar. Deshalb soll kurz erläutert werden, wie die Gewichtung der Messdaten durchgeführt wird.



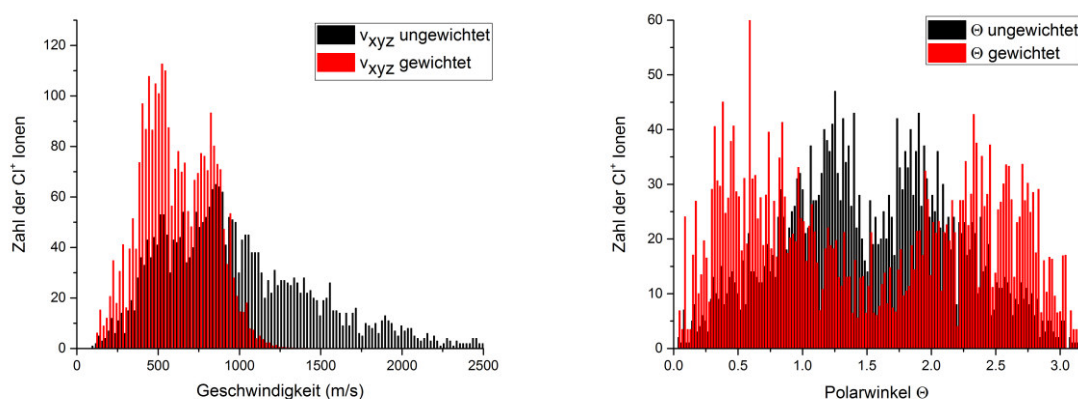
## 4 Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 4.1.4:** Links: Vergleich der experimentellen Geschwindigkeitsverteilungen in X- und Y-Richtung mit der „entfalteten“ Funktion  $f_{xy}$ . Rechts: Quotient aus der Geschwindigkeitsverteilung von  $v_x$  und der „entfalteten“ Funktion  $f_{xy}$ . In rot ist eine angepasste Gaußkurve dargestellt, welche als Gewichtungsfaktor auf die  $v_x$  Werte der Messung wirkt. Die Funktion lautet:  $3.44 \cdot \exp[-1/2 \cdot (x - 11.5)^2 / 333.7^2]$ .

Der Vergleich der gemessenen Daten mit den Ergebnissen aus der Vorwärtsfaltung ist in Abb. 4.1.4 dargestellt. Es ist wie zu erwarten ein sehr großer Unterschied zwischen  $f_{xy}$  und der Verteilung von  $v_x$  zu erkennen (Abb. 4.1.4, links). Eine Gewichtung ist daher nur für die in X-Richtung verteilten Datenpunkte sinnvoll bzw. notwendig. Die Gewichtung der Daten erfolgt über den Quotienten aus  $f_{xy}$  und  $v_x$  (Abb. 4.1.4, rechts). Der Gewichtungsfaktor wird durch die in rot dargestellte, angepasste Gaußfunktion  $3.44 \cdot \exp[-1/2 \cdot (x - 11.5)^2 / 333.7^2]$  beschrieben. Jedem Datenpunkt (Ion) wird je nach Geschwindigkeitsvektor in X-Richtung ( $v_x$ ) ein Gewichtungsfaktor zugeordnet. Dieser wird bei der Erstellung eines Geschwindigkeits- oder Polarwinkelhistogramms zu einem „Häufigkeitsfaktor“. Alle in einem Intervall befindlichen Ionen werden statt ihrer Anzahl, durch die Summe der Gewichtungsfaktoren beschrieben. Die Gewichtungsfunktion wird, falls erforderlich, zuvor auf die Zahl der gemessenen Ionen normiert. Dies führt zu den Darstellungen der Geschwindigkeits- und Polarwinkelverteilung mit gewichteten Messdaten.

## 4 Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 4.1.5:** Vergleich der Geschwindigkeitsverteilungen (links) und Polarwinkelverteilung (rechts) zwischen experimentellen Daten (schwarz) und den gewichteten Verteilungen (rot). Die Unterschiede in den Verteilungen sind die Folge des in Laserstrahlrichtung elongierten Anregungsvolumens. Die roten, gewichteten Verteilungen sind durch die Vorwärtsfaltung optimierte, zu den Ergebnisparametern gehörende Darstellungen.

Die in Abb. 4.1.5 dargestellten Verteilungen setzen sich additiv aus den Geschwindigkeiten bzw. den Winkelverteilungen der einzelnen Zerfallskanäle zusammen. Dabei ist zu bedenken, dass theoretisch eine größere Zahl von Dissoziationskanälen zur Verfügung steht, das Auflösungsvermögen eine feinere Unterteilung an dieser Stelle aber nicht zulässt.

### 4.2 Charakterisierung des HCl / DCl-Gemisches

Das Ergebnis aus der in Kapitel 3.1 vorgestellten Synthese des Analysegasgemisches aus Deuteriumchloridgas und Wasserstoffchloridgas wird an dieser Stelle charakterisiert. Die Wahl der Herstellung eines Stoffgemisches aus DCl und HCl begründet sich zum einen in den vielen sogleich zusammengefassten Vorteilen der direkten Vergleichsmöglichkeiten, zum anderen in den Synthesebedingungen und den damit verbundenen unumgänglichen Substitutionsreaktionen mit Wasserstoff beinhaltenden Reaktionspartnern.

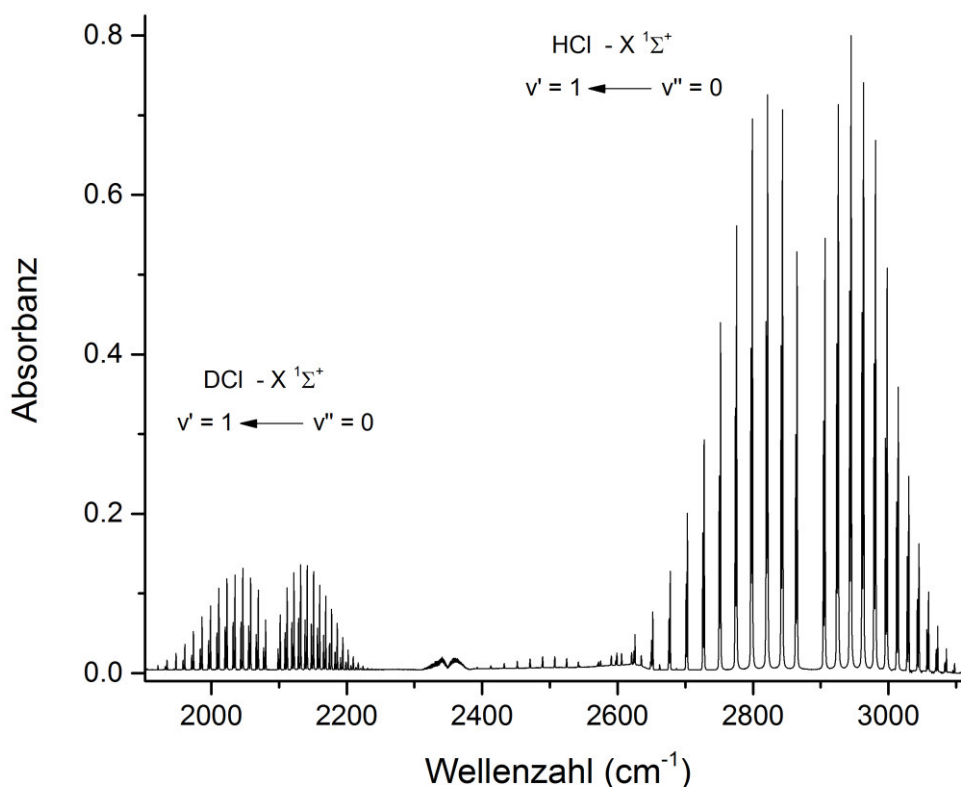
Der größte Vorteil des Stoffgemisches DCl/HCl sind die aus vielen Experimenten und der Literatur wohlbekannten Termenergien des HCl-Moleküls, die als Referenz in der Wellenlängenkalibrierung des Lasersystems herangezogen werden. Ein weiterer großer Vorteil besteht darin, einen direkten Intensitätsvergleich, also einen direkten Zusammenhang der Absorptionsquerschnitte des Analysepaars DCl/HCl zu erhalten. Kürzlich gemessene HCl-Absorptionsquerschnitte werden in dieser Arbeit als Vergleichswert herangezogen.<sup>11,44,51</sup> Ein potenzieller Nachteil des Gemisches besteht in der Überlappung der Spektren sowohl der Ionen  $^{35}\text{Cl}^+$  und  $^{37}\text{Cl}^+$  der jeweiligen Isotope HCl und DCl, als auch der Ionenpaare  $^{37}\text{Cl}^+$  (beider Isotope) und  $\text{D}^{35}\text{Cl}^+$ . Das Messsignal kann in diesem Fall nicht anteilig zugeordnet werden, wodurch Intensitäten einzelner Rotationsübergänge unbestimmt bleiben. Als eines der seltenen Beispiele dienen die sich energetisch überlappenden Anregungsübergänge von HCl:  $V \ ^1\Sigma^+, v'=11, J'=3 \leftarrow X \ ^1\Sigma^+, v''=0, J''=3$  und DCl:  $V \ ^1\Sigma^+, v'=14, J'=1 \leftarrow V \ ^1\Sigma^+, v''=0, J''=1$ .

Die Entscheidung, das Produkt in einer Stahlgasflasche aufzubewahren, begründet sich in erster Linie in der Idee große Stoffmengen bei kleinem Volumen, also unter Überdruck bereitzustellen, der zum einen eine Kompaktheit für das Labor und zum anderen eine Vordruckkonstanz bei laufenden Messungen bietet, welche bei der Wahl einer Glasapparatur mit reduziertem Gasdruck nicht in diesem Maße gegeben wäre. Der Nachteil der Stahlgasflasche ist die auftretende Chemisorption von Wasser und/oder HCl und DCl an der Metalloberfläche.<sup>70-75</sup> Auch eine mehrfache Synthesedurchführung zeigte dabei in keinem Fall eine reine Produktausbeute des Analysegases DCl. Für die Charakterisierung des Analysegasgemisches wird ein Teil des Produkts in eine Stahlmesszelle mit CaF-Fenstern abgelassen. Die Stahlmesszelle zeigt eine sehr gute Integrierbarkeit in den Versuchsaufbau. Sie ist parallel zur Vakuumpumpe in den Aufbau integriert, wird ebenfalls ausgeheizt und evakuiert, bevor sie nach der Beendigung der Reaktion mit dem Produktgas befüllt wird. Ein

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Nachteil ist auch hier, dass die Messzelle eine weitere metallene Reaktionsoberfläche bietet, welche die Chemisorption und Folgereaktionen zwischen Deuterium und Wasserstoff begünstigt.<sup>74-76</sup>

Abbildung 4.2.1 zeigt das IR-Spektrum des Produktgasgemisches aus DCl und HCl. Im Wellenzahlenbereich um  $2100\text{ cm}^{-1}$  sind der P- und R-Zweig aus der ersten Schwingungsanregung des elektronischen Grundzustandes des DCl-Moleküls angesiedelt. Im Energiebereich um  $2900\text{ cm}^{-1}$  befindet sich äquivalent die erste Schwingungsbande des HCl Moleküls. Die Absorptionslinien der natürlichen Chlorisotope sind speziell in der DCl Bande gut zu erkennen. Die stabilen Isotope  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$  treten im Verhältnis  $75.77 : 24.23 \approx 3:1$  auf. Die Auftragung des dekadischen Logarithmus aus  $I_0$  und  $I$  entspricht der Absorbanz, wobei  $I_0$  der Hintergrundmessung bzw. Leermessung der Messzelle entspricht.



**Abb. 4.2.1:** Absorbanz des IR-Spektrums des HCl/DCI-Gemisches. Die Integrale der jeweiligen Schwingungsbanden sind: 2.49 (DCI) und 15.19 (HCl). Der HCl-Anteil entspricht 6.10 mal dem DCI-Anteil.

Die Integration des Spektrums über die gesamte Anregungsbande des jeweiligen Isotops ist proportional zur Zahl der Moleküle und unter der Annahme, dass der Unterschied der

## 4 Ergebnisse und Diskussion

---

Extinktionskoeffizienten der Isotope bei den jeweiligen Übergängen vernachlässigt werden kann, beschreibt der Quotient der integralen Absorbanzen das Verhältnis von DCl-Molekülen zu HCl-Molekülen.

Die Integrale erstrecken sich über alle 14 erkennbaren P- und R-Linien der jeweiligen Bande. Die Basislinie wird über die zweite Ableitung einer Glättungsfunktion ermittelt, um die Fehler, welche durch Unebenheiten in der Basislinie auftreten, durch Polynomanpassung zu minimieren. Die Integralgrenzen für die DCl-Bande sind  $1900\text{ cm}^{-1}$  und  $2250\text{ cm}^{-1}$ , das Integral ist  $2.49 \pm 0.17$ . Das Integral der HCl-Bande reicht von  $2600\text{ cm}^{-1}$  bis  $3250\text{ cm}^{-1}$  mit einem Wert von  $15.19 \pm 0.29$ . Der daraus resultierende Quotient ist  $\frac{c(\text{HCl})}{c(\text{DCl})} = 6.10 \pm 0.43$ .

Alle Berechnungen, die aus HCl-Messungen stammen und von der HCl-Konzentration abhängig sind, werden für den Vergleich mit diesem Quotienten skaliert und auf die DCl-Konzentration umgerechnet. Aufgrund möglicher Chemisorption und Adsorption im Analysegasreservoir wird nach der Durchführung der Messungen eine erneute IR-Gasanalyse vorgenommen, um zu gewährleisten, dass der Quotient der Isotopenkonzentrationen für alle Messungen konstant ist. Dabei zeigt sich, dass das anfängliche HCl / DCl-Verhältnis von 6.10 auf 6.20 gestiegen ist. Die Differenz liegt innerhalb des experimentellen Fehlers und es wird folglich der Quotient  $\frac{c(\text{HCl})}{c(\text{DCl})} = 6.15 \pm 0.45$  verwendet. Der Unterschied der Produktverhältnisse in der Produktgasflasche und der IR-Messzelle bringt eine nicht akkurat definierbare Unsicherheit für die Vergleichsmessungen der Isotope. Die Messunsicherheit der IR-Messmethode bildet daher die untere Grenze mit einem Fehler von 7 %.

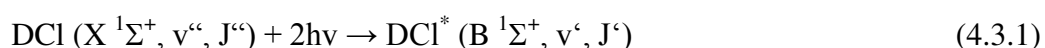
### 4.3 3D Imaging an DCl zur Bestimmung der Anisotropie des Zerfalls

Die zustandsselektive Beschreibung der Dissoziationsprodukte zweiatomiger (prinzipiell auch mehratomiger) Moleküle mithilfe der 3D-Imaging-Methode ermöglicht die Determinierung von Anregungs- und Übergangsniveaus, von Anteilen an Zerfallsmechanismen und von energetischen Strukturen der Moleküle. Dabei hilft unter anderem die Charakterisierung des räumlichen Zerfalls über die Geschwindigkeitsvektorenanalyse. Diese beinhaltet die simultane Bestimmung der Anisotropie und der Geschwindigkeit des dissoziierenden Analyts.

Die Erzeugungsmöglichkeiten der ionischen Fragmente sind vielfältig. Wenn auch im verwendeten Energieregime nur  $D^+$ ,  $Cl^+$  und  $Cl^-$  als Kandidaten in Frage kommen, so sind die Wege zur Verteilung der zuvor geleisteten Photonenenergie und entsprechend die Dissoziationsgeschwindigkeiten zahlreich, wie im Folgenden beschrieben wird.

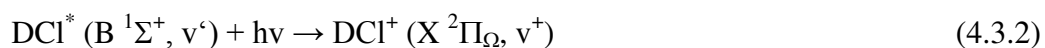
Das DCl-Molekül wird in allen präsentierten Ergebnissen jeweils aus dem Grundzustand  $X^1\Sigma^+$ ,  $v''=0$ ,  $J''=0$  durch eine resonante Zweiphotonenabsorption angeregt. Die beobachteten angeregten Zustände sind  $E^1\Sigma^+$ ,  $v'=0$  und  $V^1\Sigma^+$ ,  $v'=14 - 19$ . Der Wellenlängenbereich erstreckt sich von 232.7 nm bis 244.5 nm. Die über diesen Bereich gemessenen Q-Zweige der angeregten DCl-Moleküle werden durch die Absorption mindestens eines weiteren Photons in die Ionenfragmente  $D^+$ ,  $Cl^+$  und  $Cl^-$  überführt.

Der erste Schritt der resonanzverstärkten Multiphotonenionisation ist die Zweiphotonenabsorption aus dem Grundzustand  $X^1\Sigma^+$  in das Doppelminimumpotential  $B^1\Sigma^+$ .



Die Absorption des dritten Photons führt zu verschiedenen darauffolgenden Prozessen:

Ein Weg führt zunächst über die direkte Ionisation oder Autoionisation des Moleküls.



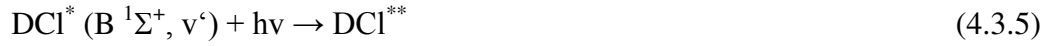
Die Absorption eines vierten Photons führt über die Photoanregung in repulsive Zustände zur Fragmentbildung durch die anschließende Dissoziation des  $DCl^+$ -Ions.



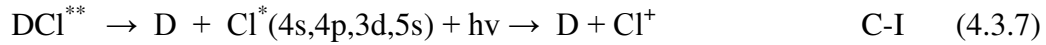
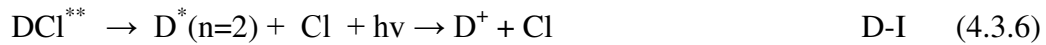
## 4 Ergebnisse und Diskussion

---

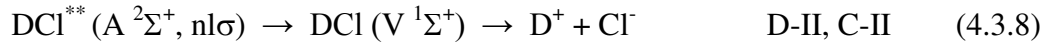
In Konkurrenz zur Ionisation durch das dritte Photon (beschrieben in Gl. 4.3.2) steht die Einphotonanregung aus dem Resonanzzustand  $B\ ^1\Sigma^+$  in einen superangeregten Zustand  $\text{DCI}^{**}$ .



$\text{DCI}^{**}$  steht repräsentativ für eine Vielzahl möglicher repulsiver Zustände, die unter Dissoziation in neutrale, atomare Fragmente mit elektronischer Anregung übergehen. Ein viertes Photon sorgt für die Ionisation des jeweils angeregten Atoms und führt zu den Fragmenten  $\text{D}^+$  bzw.  $\text{Cl}^+$ .



$\text{DCI}^{**}$  steht auch repräsentativ für einen gebundenen Anregungszustand mit gleicher Symmetrie  $^1\Sigma^+$  wie auch E und V, der durch nichtadiabatische Potentialübergänge zur Dissoziation in die Ionenpaarfragmente  $\text{D}^+$  und  $\text{Cl}^-$  gelangt.



C. Romanescu et al. und Yenchu terminologieren diesen angeregten Zustand im HCl Molekül als Rydbergzustand  $A\ ^2\Sigma^+ \cdots 5s\sigma, 4d\sigma$  oder  $5p\sigma$ , der sich durch vermiedene Kreuzungen aus Potentialen unterschiedlicher Elektronenkonfiguration, aber gleicher Symmetrie ergibt.<sup>24,25</sup>

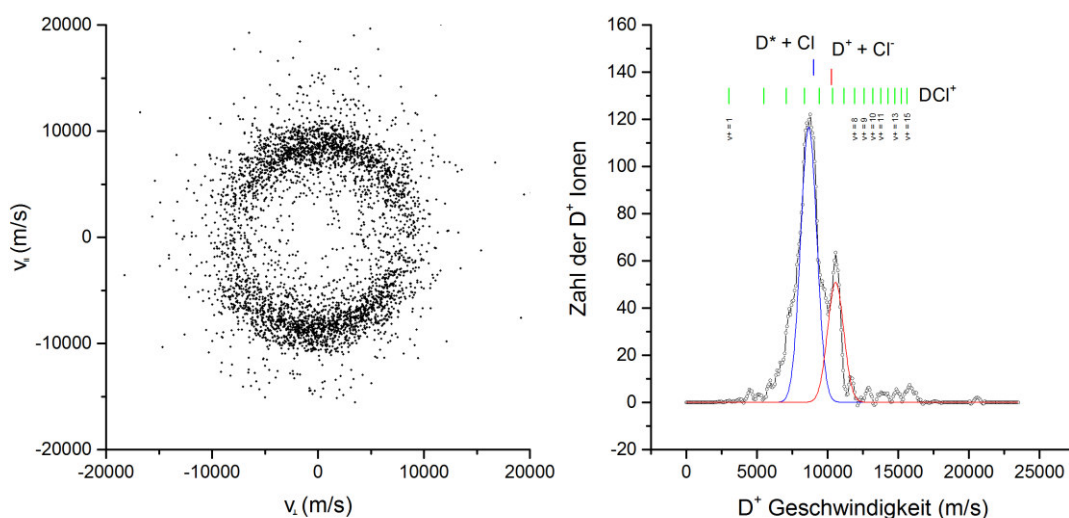
Die vorgestellten Mechanismen zur Erzeugung der ionischen Fragmente werden von A. I. Chichinin et al. in zwei grundlegende Ionisationswege unterteilt. Der erste Teil wird mithilfe des dritten Photons ionisiert und mit der Abkürzung  $(2+1i+1)$ -REMPI bezeichnet.<sup>50</sup> Hierzu gehören alle über Gl. 4.3.3 und 4.3.4 erzeugten Ionenfragmente. Der zweite Teil wird via Photon Nummer 4 ionisiert und mit  $(2+1+1i)$ -REMPI abgekürzt. Hierzu gehören die Dissoziationsmechanismen der Gleichungen 4.3.6 und 4.3.7. Diese Nomenklatur wird im Folgenden gleichbleibend verwendet. Zudem werden die Dissoziationskanäle mit D-I bis D-III bzw. C-I bis C-III bezeichnet. Eine Ausnahme bildet die heterolytische Dissoziation des DCI-Moleküls in die Ionenpaarfragmente (Gl. 4.3.8), da es sich trotz der Bildung von Ionen nicht um eine Ionisation handelt. Es werden dennoch die Abkürzungen  $(2+1)$ -REMPI und D-II bzw. C-II verwendet.

### 4.3.1 D<sup>+</sup> - Geschwindigkeitsvektorverteilung aus der Dissoziation von DCI

Es folgen nun die Ergebnisse aus der mittels resonanzverstärkter Multiphotonenionisation erzeugten Dissoziation von DCI und allen daraus erhaltenen D<sup>+</sup>-Ionenfragmenten. Die Reihenfolge der Abbildungen richtet sich nach der verwendeten Laserwellenlänge bzw. der Energie des jeweiligen angeregten Vibrationszustandes. Es werden hier drei ausgewählte Resonanzübergänge dargestellt. Alle weiteren Abbildungen zu den D<sup>+</sup>-Fragmentgeschwindigkeitsverteilungen sind im Anhang in Kapitel 7.2 aufgeführt.

Die Abbildungen 4.3.1 bis 4.3.3 zeigen auf der linken Seite jeweils eine Meridianprojektion der Geschwindigkeitsvektoren der D<sup>+</sup>-Ionen. Die Meridianprojektionen sind durch die Rotation der Geschwindigkeitsvektoren in die YZ-Ebene erstellt. Dadurch bleibt erstens die Geschwindigkeit jedes Messpunktes unverändert und zweitens ist die Darstellung des vollen Messdatensatzes möglich, wobei der Anisotropieparameter für  $\beta \approx 2$  leicht ersichtlich wird (vgl. Kap. 2.4.1). Häufungspunkte an den Polen (oben und unten) deuten auf einen  $\beta$ -Parameter  $> 0$  bis max. 2 hin, wohingegen eine äquatoriale Häufung (links und rechts) den  $\beta$ -Parametern  $< 0$  bis min. -1 zugeordnet wird. Die Abbildungen auf der rechten Seite zeigen jeweils die Häufigkeiten von Geschwindigkeitssegmenten (schwarz) in Intervallen von 79 m/s. Oberhalb der Graphen sind theoretische Dissoziationsgeschwindigkeiten der drei prominenten Dissoziationskanäle D-I (blau), D-II (rot) und D-III (grün) eingezeichnet. Eine detaillierte Beschreibung der theoretischen Geschwindigkeiten erfolgt in Kapitel 4.3.4. Ein Multigauß-Fit deutet hier die Position, aber auch die Überlagerung der Geschwindigkeitsverteilungen an. Der Übersicht halber wurden die „grünen“ Fitkurven ausgeblendet. Die Bestimmung der Anteile und Geschwindigkeiten erfolgt nicht mithilfe der hier visualisierten Gaußanpassung, sondern über die in Kap. 4.1.2 vorgestellte Anpassungsroutine.

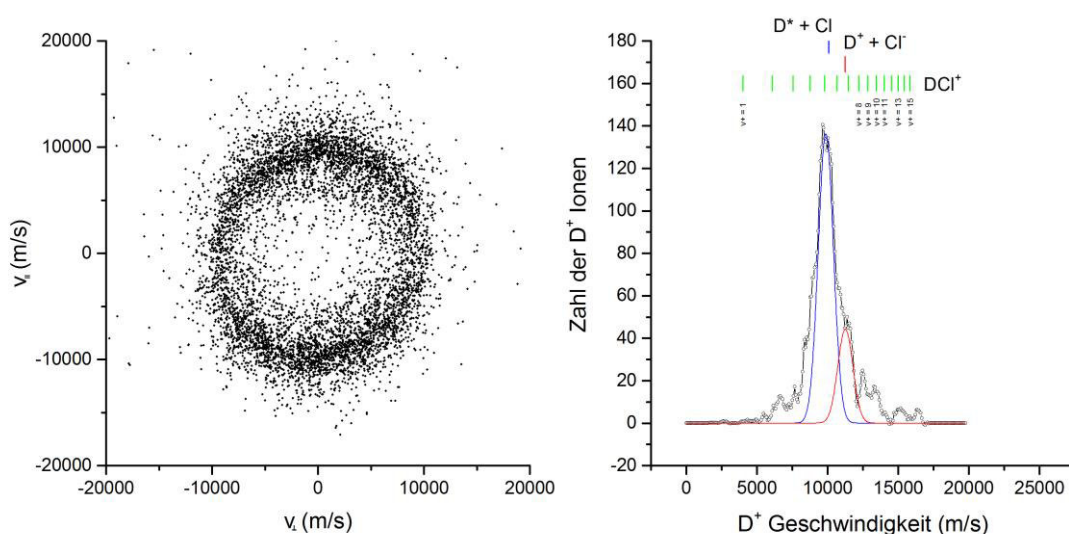




**Abb. 4.3.1:** Links: Meridianprojektion der Geschwindigkeitsverteilung der  $D^+$ -Ionen aus dem angeregten Zustand  $V^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+ (14,0)$ . Rechts: Häufigkeit gemessener Geschwindigkeiten (schwarz) und theoretische Geschwindigkeitsverteilungen (blau und rot).  $h\nu$ : 238.841 nm.

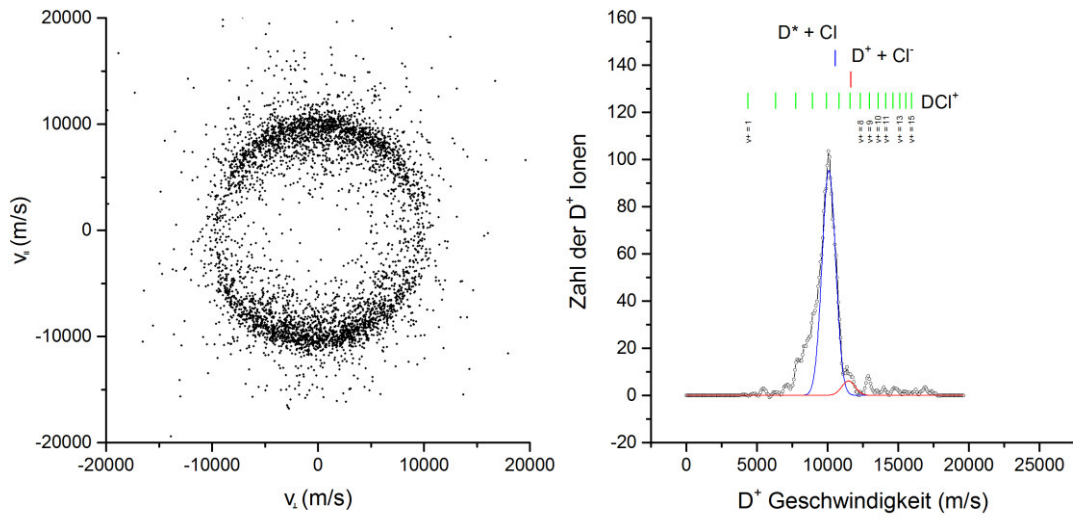
Die Abbildung 4.3.1 gehört zum Anregungsübergang  $V^1\Sigma^+, v'=14, J'=0$  und zeigt in der links stehenden Meridianprojektion eine ringartige Struktur, wobei der Abstand zum Mittelpunkt der Geschwindigkeit des jeweiligen Ions während der Dissoziation entspricht. D. h. alle auf einem Kreis liegenden Datenpunkte besitzen die gleiche kinetische Energie. An den Polen sind bei genauer Betrachtung je zwei Halbringe mit Häufungspunkten zu erkennen, die zwei unterschiedliche Radien bzw. Geschwindigkeiten besitzen. Der innere Ring ist gegenüber dem äußeren klar dominant und wird dem Dissoziationsweg D-I zugeordnet. Die Ionen des zweiten Ringes werden dem Dissoziationskanal D-II zugeordnet. Eben solche Verteilungen sind in den Anregungsübergängen  $E^1\Sigma^+, v'=0$ , und  $V^1\Sigma^+, v'=15, 17$  und 19 vorzufinden. Die Ergebnisse zu den Zweiphotonenanregungen in die Zustände  $V^1\Sigma^+, v'=16$  und  $v'=18$  (Abb. 4.3.3) hingegen zeigen diesen zweiten Geschwindigkeitsanteil mit sehr schwacher Ausprägung. Die zu noch größeren Geschwindigkeiten (12000 m/s – 18000 m/s) gehörenden Ionen werden über den Dissoziationsweg D-III erzeugt. Eine eindeutige ringartige Struktur lässt sich aufgrund der geringen Ionenanzahl in keiner der linksseitigen Meridianabbildungen klar erkennen.

## 4 Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 4.3.2:** Links: Meridianprojektion der Geschwindigkeitsverteilung der  $D^+$ -Ionen aus dem angeregten Zustand  $V \ ^1\Sigma^+ \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (17,0)$ . Rechts: Häufigkeit gemessener Geschwindigkeiten (schwarz) und theoretische Geschwindigkeitsverteilungen (blau und rot).  $h\nu$ : 235.425 nm.

In den rechts stehenden Häufigkeitsdiagrammen wird die aus dem Dissoziationskanal D-I stammende Geschwindigkeitsverteilung der „langsamen“  $D^+$ -Ionen durch eine blaue, darunterliegende Gaußkurve verdeutlicht. Der Anteil der Ionen aus D-I ist bei allen Übergängen mit mehr als 55 % Anteil stark dominant. Die  $D^+$ -Ionen aus D-II werden in den Abbildungen 4.3.1 und 4.3.2 in Form einer rechtsseitigen Schulter dargestellt, welche durch eine rote Gaußkurve visuell unterstützt werden. Hingegen liegt bei den Übergängen  $V \ ^1\Sigma^+$ ,  $v'=16$  und  $v'=18$  eine eher steil abfallende Flanke vor (vgl. Abb. 4.3.3). Damit einhergehend ist der Anteil der  $D^+$ -Ionen dieser zwei Übergänge für den Dissoziationskanal D-II kleiner als 5 % und für D-I mit mehr als 90 % überdurchschnittlich hoch.



**Abb. 4.3.3:** Links: Meridianprojektion der Geschwindigkeitsverteilung der D<sup>+</sup>-Ionen aus dem angeregten Zustand  $V \ ^1\Sigma^+ \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (18,0)$ . Rechts: Häufigkeit gemessener Geschwindigkeiten (schwarz) und theoretische Geschwindigkeitsverteilungen (blau und rot).  $h\nu$ : 233.975 nm.

Eine besondere Stellung nimmt die D<sup>+</sup>-Geschwindigkeitsverteilung des Übergangs  $V \ ^1\Sigma^+$ ,  $v'=17$ ,  $J'=0$ , dargestellt in Abb. 4.3.2, ein. Im Gegensatz zu allen anderen gemessenen Verteilungen zeigt die Meridianprojektion eine viel weniger polarisierte Winkelverteilung. Der  $\beta$ -Parameter der „langsamen“ Ionen aus D-I ist mit  $\beta = 0.62$  gegenüber den anderen Parametern ( $\beta > 1.4$ ) wesentlich reduziert. Eine Beurteilung und die Diskussion möglicher Gründe für die Abnahme der Anisotropie wird in Kap. 4.3.4 vorgenommen.

Die Anwendung des Faltungsformalismus aus Kapitel 4.1.1 liefert die in Tabelle 4.3.1 zusammengefassten Ergebnisse. Die angegebenen Fehler entsprechen  $\pm 2\sigma$ . Damit fallen ca. 95 % der Messwerte in das angegebene Ergebnisintervall.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

**Tab. 4.3.1:** Zusammenfassung der Ergebnisse zur Geschwindigkeit und Winkelverteilung der  $D^+$ -Ionen aus der Dissoziation von DCl über verschiedene vibrationsangeregte Resonanzzustände mit  $J'=0$ .

Übergang	$v_{\text{exp}}$ (m/s)	$\beta_2$	Anteil	Quelle
<b>V,14 -- X,0</b>	$8962 \pm 72$	$1.45 \pm 0.20$	$0.66 \pm 0.07$	$D^* + Cl$ D-I
	$10402 \pm 157$	$1.98 \pm 0.35$	$0.30 \pm 0.09$	$D^+ + Cl^-$ D-II
	11900 – 14760	$0.24 \pm 0.20$	$0.04 \pm 0.01$	$DCl^+, v^+$ D-III
<b>E,0 -- X,0</b>	$9208 \pm 50$	$1.62 \pm 0.20$	$0.87 \pm 0.08$	$D^* + Cl$ D-I
	$10394 \pm 230$	$1.88 \pm 0.55$	$0.10 \pm 0.08$	$D^+ + Cl^-$ D-II
	11950 – 14800	$0.20 \pm 0.14$	$0.03 \pm 0.01$	$DCl^+, v^+$ D-III
<b>V,15 -- X,0</b>	$9628 \pm 57$	$1.53 \pm 0.20$	$0.83 \pm 0.08$	$D^* + Cl$ D-I
	$10952 \pm 290$	$1.31 \pm 0.82$	$0.13 \pm 0.09$	$D^+ + Cl^-$ D-II
	12030 – 14860	$1.05 \pm 0.28$	$0.04 \pm 0.01$	$DCl^+, v^+$ D-III
<b>V,16 -- X,0</b>	$9746 \pm 68$	$1.61 \pm 0.20$	$0.93 \pm 0.09$	$D^* + Cl$ D-I
	$11068 \pm 520$	--- <sup>#</sup>	$0.03 \pm 0.04$	$D^+ + Cl^-$ D-II
	12130 – 14930	$-0.06 \pm 0.50$	$0.04 \pm 0.01$	$DCl^+, v^+$ D-III
<b>V,17 -- X,0</b>	$10189 \pm 116$	$0.62 \pm 0.21$	$0.57 \pm 0.11$	$D^* + Cl$ D-I
	$11364 \pm 168$	$1.73 \pm 0.83$	$0.37 \pm 0.14$	$D^+ + Cl^-$ D-II
	12190 – 15000	$0.76 \pm 0.34$	$0.06 \pm 0.01$	$DCl^+, v^+$ D-III
<b>V,18 -- X,0</b>	$10650 \pm 41$	$1.76 \pm 0.13$	$0.95 \pm 0.05$	$D^* + Cl$ D-I
	---	---	$< 0.01$ <sup>##</sup>	$D^+ + Cl^-$ D-II
	11620 – 15090	$0.82 \pm 0.35$	$0.05 \pm 0.01$	$DCl^+, v^+$ D-III
<b>V,19 -- X,0</b>	$10861 \pm 56$	$1.82 \pm 0.22$	$0.83 \pm 0.08$	$D^* + Cl$ D-I
	$12371 \pm 263$	$1.96 \pm 1.80$	$0.11 \pm 0.10$	$D^+ + Cl^-$ D-II
	12390 – 15160	$1.23 \pm 0.32$	$0.06 \pm 0.02$	$DCl^+, v^+$ D-III

<sup>#</sup> Die Winkelverteilung zeigt aufgrund der geringen Zahl der Messpunkte dieses Ionenpaarkanal einen Fehler von  $2\sigma > 500\%$ , ist also auf diesem Weg nicht messbar.

<sup>##</sup> Die Anpassung des globalen Fits konvergiert gegen 0, entsprechend kann für diesen Ionenpaarkanal keine experimentelle Geschwindigkeit und kein  $\beta$ -Parameter bestimmt werden.

Die verwendete Gleichung 4.1.5 erstreckt sich dabei für alle  $D^+$  Dissoziationsmessungen über 8 Geschwindigkeitsanteile ( $vel = 8$ ). Die Geschwindigkeitsparameter  $v_1$  bis  $v_8$  entsprechen der folgenden Zuordnung:

$v_1$  –  $D^+$  Geschwindigkeit (m/s) aus Dissoziationskanal D-I

$v_2$  –  $D^+$  Geschwindigkeit (m/s) aus Dissoziationskanal D-II

$v_{3-8}$  –  $D^+$  Geschwindigkeiten (m/s) aus Dissoziationskanal D-III

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Die Bestimmung der  $D^+$ -Dissoziationsgeschwindigkeiten aus experimentellen Daten, die mittels (2+1*i*+1)-REMPI erzeugt werden, birgt einige Schwierigkeiten. Aufgrund der geringen Zahl der Ionen ist eine eindeutige Geschwindigkeitsdeterminierung mit einem großen Fehler verbunden und im Zuge der Ausgleichsrechnung mittels der Trust-Region-Methode wird bei allen sieben Übergängen keine einheitliche, vibrationsstrukturserhaltende Konvergenz beobachtet. Aus diesem Grund werden die entsprechenden Geschwindigkeitsparameter  $v_3$  und höher an theoretischen Geschwindigkeitswerten fixiert (s. Tab. 4.3.2). In Tab. 4.3.1 wird deshalb der Geschwindigkeitsbereich, über den sich die theoretischen Geschwindigkeiten aus Kanal D-III erstrecken, angegeben. Die Berechnung der dazugehörigen Anisotropieparameter  $\beta_{D-III}$  und der Anteil<sub>D-III</sub> wird vereinheitlicht, sodass die Verteilung der „schnellen“  $D^+$  Ionen durch **einen** Anisotropieparameter und **einen** gemeinsamen Anteil beschrieben werden.

**Tab. 4.3.2:** Theoretische Dissoziationsgeschwindigkeiten der  $D^+$ -Ionen einiger gewählter Dissoziationswege. Die detaillierte Abhandlung und Berechnung der Geschwindigkeiten folgt in Kapitel 4.3.4.

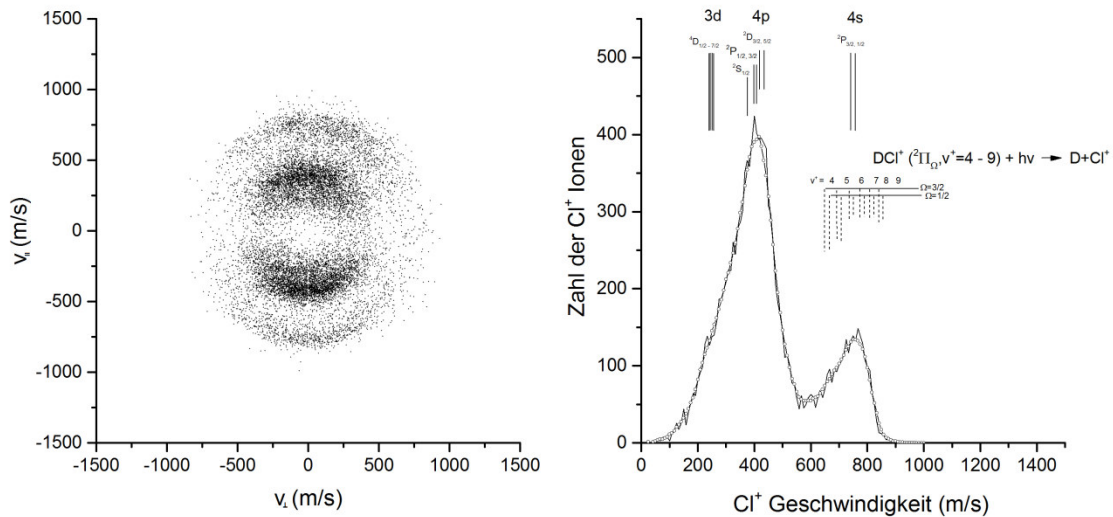
Übergang	$v_{theo}$ (m/s)					
	D-I	D-II	D-III			
V,14 - X,0	9003 (Cl $^2P_{3/2}$ )	10272	11900 ( $v^+=8$ )	12563 ( $v^+=9$ )	13188 ( $v^+=10$ )	
	8431 (Cl $^2P_{1/2}$ )	( $D^+ + Cl^-$ )	13753 ( $v^+=11$ )	14275 ( $v^+=12$ )	14757 ( $v^+=13$ )	
E,0 - X,0	9200 (Cl $^2P_{3/2}$ )	10445	11900 ( $v^+=8$ )	12563 ( $v^+=9$ )	13188 ( $v^+=10$ )	
	8641 (Cl $^2P_{1/2}$ )	( $D^+ + Cl^-$ )	13753 ( $v^+=11$ )	14275 ( $v^+=12$ )	14757 ( $v^+=13$ )	
V,15 - X,0	9518 (Cl $^2P_{3/2}$ )	10726	11900 ( $v^+=8$ )	12563 ( $v^+=9$ )	13188 ( $v^+=10$ )	
	8978 (Cl $^2P_{1/2}$ )	( $D^+ + Cl^-$ )	13753 ( $v^+=11$ )	14275 ( $v^+=12$ )	14757 ( $v^+=13$ )	
V,16 - X,0	9837 (Cl $^2P_{3/2}$ )	11010	11900 ( $v^+=8$ )	12563 ( $v^+=9$ )	13188 ( $v^+=10$ )	
	9316 (Cl $^2P_{1/2}$ )	( $D^+ + Cl^-$ )	13753 ( $v^+=11$ )	14275 ( $v^+=12$ )	14757 ( $v^+=13$ )	
V,17 - X,0	10084 (Cl $^2P_{3/2}$ )	11321	11900 ( $v^+=8$ )	12563 ( $v^+=9$ )	13188 ( $v^+=10$ )	
	9576 (Cl $^2P_{1/2}$ )	( $D^+ + Cl^-$ )	13753 ( $v^+=11$ )	14275 ( $v^+=12$ )	14757 ( $v^+=13$ )	
V,18 - X,0	10518 (Cl $^2P_{3/2}$ )	11622	11900 ( $v^+=8$ )	12563 ( $v^+=9$ )	13188 ( $v^+=10$ )	
	10032 (Cl $^2P_{1/2}$ )	( $D^+ + Cl^-$ )	13753 ( $v^+=11$ )	14275 ( $v^+=12$ )	14757 ( $v^+=13$ )	
V,19 - X,0	10808 (Cl $^2P_{3/2}$ )	11885	11900 ( $v^+=8$ )	12563 ( $v^+=9$ )	13188 ( $v^+=10$ )	
	10336 (Cl $^2P_{1/2}$ )	( $D^+ + Cl^-$ )	13753 ( $v^+=11$ )	14275 ( $v^+=12$ )	14757 ( $v^+=13$ )	

### 4.3.2 $\text{Cl}^+$ - Geschwindigkeitsvektorverteilung aus der Dissoziation von DCl

Analog zu Kapitel 4.3.1 folgen hier die Ergebnisse aus der mittels resonanzverstärkter Multiphotonenionisation erzeugten Dissoziation von DCl und allen daraus erhaltenen  $\text{Cl}^+$ -Ionenfragmente. Es werden zwei ausgewählte Resonanzübergänge dargestellt. Alle weiteren Abbildungen zu den  $\text{Cl}^+$ -Fragmentgeschwindigkeitsverteilungen sind im Anhang in Kapitel 7.3 aufgeführt.

Die Darstellungen 4.3.4 und 4.3.5 zeigen linksseitig eine Meridianprojektion der  $\text{Cl}^+$ -Geschwindigkeitsvektoren und rechtsseitig die winkelunabhängige Häufigkeit der Geschwindigkeitsbeträge sowie theoretische Dissoziationsgeschwindigkeiten für die Übergänge  $\text{E } ^1\Sigma^+ \leftarrow \text{X } ^1\Sigma^+ (0,0)$  bzw.  $\text{V } ^1\Sigma^+ \leftarrow \text{X } ^1\Sigma^+ (19,0)$ . Eine detaillierte Abhandlung der theoretischen Geschwindigkeiten erfolgt in der Diskussion in Kap. 4.3.4.

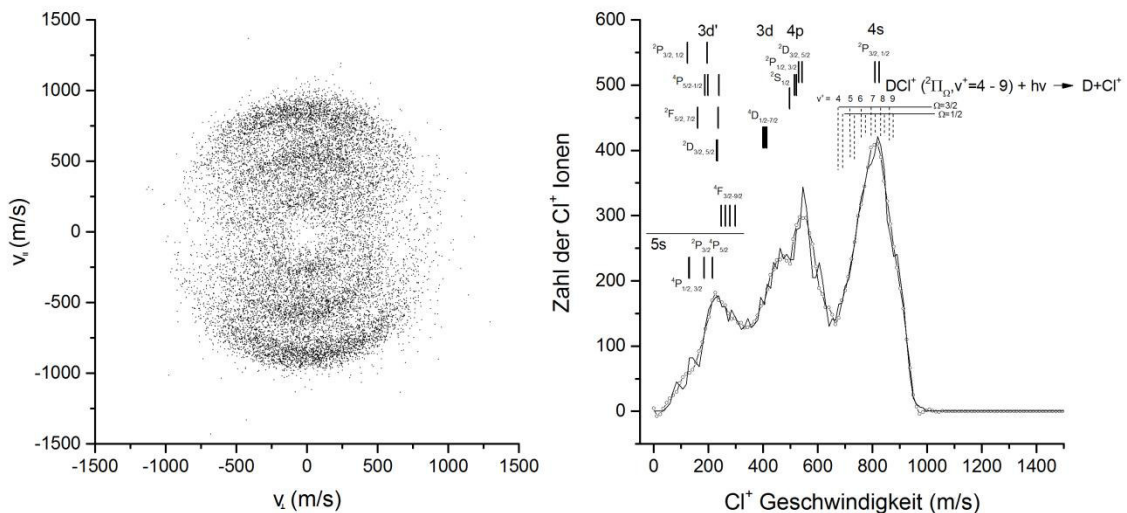
Die Erzeugung der Chlorkationen erfolgt über die Dissoziationskanäle C-I und C-III, welche in Gl. 4.3.7 bzw. Gl. 4.3.4 beschrieben werden. Abbildung 4.3.4 zeigt die Ergebnisse aus der  $(2+1+1i)$ -REMPI des Übergangs  $\text{E } ^1\Sigma^+ \leftarrow \text{X } ^1\Sigma^+ (0,0)$ . Dargestellt ist erstens eine intensive und anisotrope Verteilung von  $\text{Cl}^+$ -Ionen mit einer mittleren Geschwindigkeit von etwa 400 m/s. In der Meridianprojektion sind die dazugehörigen Pole (oben und unten) des inneren Kreises stark ausgeprägt. Der zugehörige Anisotropieparameter ist  $1.97 \pm 0.30$ .



**Abb. 4.3.4:** Links: Meridianprojektion der Geschwindigkeitsverteilung der  $\text{Cl}^+$ -Ionen aus dem angeregten Zustand  $\text{E } ^1\Sigma^+ \leftarrow \text{X } ^1\Sigma^+ (0,0)$ . Rechts: Häufigkeit gemessener Geschwindigkeiten und theoretische Geschwindigkeitsverteilungen mit den Termbezeichnungen des angeregten Chloratoms.  $h\nu$ : 238.240 nm.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

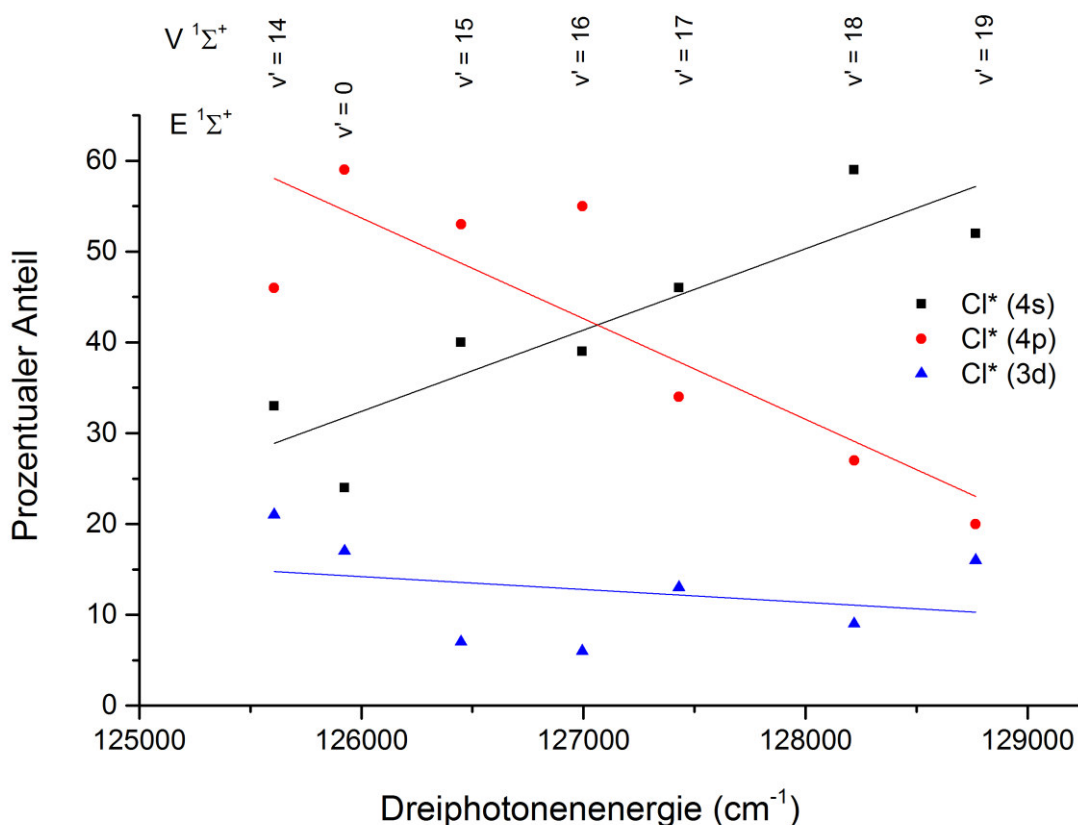
Die rechtsseitige Geschwindigkeitsverteilung besitzt bei 400 m/s das absolute Maximum und zeigt zu kleineren Geschwindigkeiten eine Schulter, die auch in der Meridianprojektion ansatzweise zu erkennen ist. Mit gerade einem Viertel der Gesamtintensität zeigt sich zweitens bei etwa 800 m/s ein fast vollständig separierter Geschwindigkeitsanteil mit anisotroper Winkelverteilung zu  $\beta = 1.36 \pm 0.21$ . Ein dazu konträres Bild bezüglich der Anteile der Dissoziationskanäle bietet Abbildung 4.3.5. Dargestellt werden die Geschwindigkeitsvektoren der  $\text{Cl}^+$ -Ionen aus dem Resonanzzustand  $V \ ^1\Sigma^+ \leftarrow \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (19,0)$ . Der größte Part mit mehr als 50 % ist der teilseparierten Geschwindigkeitsverteilung um 830 m/s zuzuordnen. Sukzessive nimmt der Anteil der Dissoziationskanäle mit kleineren Geschwindigkeiten ab. Die Meridianprojektion zeigt gleichermaßen die Abnahme der Anisotropie von großen zu kleinen Radien bzw. Geschwindigkeiten. Ein weiterer großer Unterschied (zu Abb. 4.3.4) zeigt sich in der Zahl der theoretisch durchlaufbaren Dissoziationskanäle. Aufgrund der kleineren Wellenlänge, die für die resonante Zweiphotonenanregung benötigt wird, steht der subsequenten Anregung in die repulsiven Zustände  $\text{DCI}^{**}$  eine größere Energie zur Verfügung. Die bei der Dissoziation zu  $r \rightarrow \infty$  gebildeten  $\text{Cl}^*$ -Atome sind in die Orbitale  $3d^*$  und  $5s$  angeregt. Der in kinetische Energie umgesetzte Überschuss zeigt sich in Form des Peaks um 220 m/s und einer linksseitigen Schulter. Damit können fünf differenzierbare Dissoziationskanäle für die Fragmentierung bestimmt und angepasst werden.



**Abb. 4.3.5:** Links: Meridianprojektion der Geschwindigkeitsverteilung der  $\text{Cl}^+$ -Ionen aus dem angeregten Zustand  $V \ ^1\Sigma^+ \leftarrow \leftarrow X \ ^1\Sigma^+ (19,0)$ . Rechts: Häufigkeit gemessener Geschwindigkeiten und theoretische Geschwindigkeitsverteilungen mit den Termbezeichnungen des angeregten Chloratoms.  $h\nu$ : 232.981 nm.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 4.3.6 wird der Verlauf der Anteile aller gemessenen Übergangszustände als Gesamtbild verdeutlicht. Die Dissoziation des DCI-Moleküls erfolgt nach Gl. 4.3.7 in das neutrale Deuteriumatom und die elektronisch angeregten Chloratome mit den Termbezeichnungen  $4s$ ,  $4p$  und  $3d$ , bevor sie durch ein viertes Photon ionisiert werden. Die Anpassung linearer Funktionen verdeutlicht die Tendenz der Zu- bzw. Abnahme der Dissoziationskanalbeiträge. Auffallend sind die in gleichem Maße zu- und abnehmenden Anteile der  $\text{Cl}^*(4s)$ - bzw.  $\text{Cl}^*(4p)$ -Fragmente. Hingegen zeigt sich die zu  $\text{Cl}^*(3d)$  gehörende Schulter (vgl. Abb. 4.3.5) mit einem eher gleichbleibenden, kleinen Anteil. Der Verlauf lässt sich gut mit den Überlappintegralen der jeweiligen Schwingungswellenfunktionen erklären. Eine ausführliche Beurteilung erfolgt in Kap. 4.3.4 mithilfe der Abb. 4.3.9.



**Abb. 4.3.6:** Prozentualer Anteil der Dissoziationskanäle unterschiedlicher Geschwindigkeiten in Abhängigkeit der investierten Dreiphotonenenergie (s. Tab. 4.3.3, Spalte 4).

Der in den Kapiteln 4.1.1 und 4.1.2 vorgestellte Faltungsformalismus liefert die in Tabelle 4.3.3 zusammengefassten Ergebnisse. Die angegebenen Fehler entsprechen  $\pm 2\sigma$ . Die verwendete Gleichung 4.1.5 beinhaltet für die  $\text{Cl}^+$ -Dissoziationsmessungen bis zum Resonanzübergang  $V \ ^1\Sigma^+$ ,  $v' = 16$  drei Geschwindigkeitsanteile ( $vel=3$ ), je vier für die



## 4 Ergebnisse und Diskussion

Übergänge via  $V\ ^1\Sigma^+$ ,  $v' = 17$  und  $18$  ( $vel=4$ ) und fünf Anteile für die Ionenerzeugung mittels der Anregung über den Zustand  $V\ ^1\Sigma^+$ ,  $v' = 19$  ( $vel=5$ ).

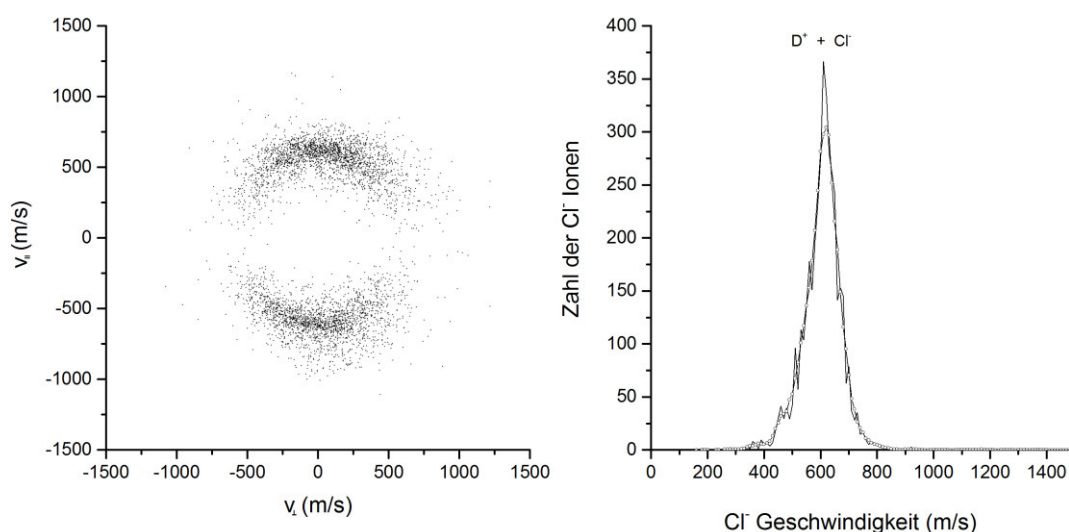
**Tab. 4.3.3:** Zusammenfassung der Ergebnisse der Geschwindigkeit und der Winkelverteilung von  $Cl^+$ -Ionen aus der Dissoziation von  $DCl$  über verschiedene vibrationsangeregte Resonanzzustände mit  $J'=0$ .

Übergang	$v_{exp}$ (m/s)	$\beta_2$	Anteil	Quelle
<b>V,14 -- X,0</b>	$777 \pm 5$	$1.97 \pm 0.24$	$0.33 \pm 0.05$	$Cl^* 4s\ (^2P)$
	$391 \pm 2$	$2.07 \pm 0.25$	$0.46 \pm 0.01$	$Cl^* 4p\ (^2D, ^2P, ^2S)$
	$221 \pm 13$	$-0.36 \pm 0.13$	$0.21 \pm 0.01$	$Cl^* 3d\ (^4D)$
<b>E,0 -- X,0</b>	$769 \pm 14$	$1.36 \pm 0.21$	$0.24 \pm 0.04$	$Cl^* 4s\ (^2P)$
	$411 \pm 3$	$1.97 \pm 0.30$	$0.59 \pm 0.02$	$Cl^* 4p\ (^2D, ^2P, ^2S)$
	$245 \pm 10$	$0.50 \pm 0.14$	$0.17 \pm 0.02$	$Cl^* 3d\ (^4D)$
<b>V,15 -- X,0</b>	$780 \pm 6$	$1.39 \pm 0.24$	$0.40 \pm 0.03$	$Cl^* 4s\ (^2P)$
	$438 \pm 2$	$2.08 \pm 0.40$	$0.53 \pm 0.02$	$Cl^* 4p\ (^2D, ^2P, ^2S)$
	$189 \pm 23$	$-0.17 \pm 0.13$	$0.07 \pm 0.01$	$Cl^* 3d\ (^4D)$
<b>V,16 -- X,0</b>	$782 \pm 6$	$1.96 \pm 0.34$	$0.39 \pm 0.02$	$Cl^* 4s\ (^2P)$
	$448 \pm 4$	$0.98 \pm 0.17$	$0.55 \pm 0.04$	$Cl^* 4p\ (^2D, ^2P, ^2S)$
	$182 \pm 20$	$0.72 \pm 0.37$	$0.06 \pm 0.02$	$Cl^* 3d\ (^4D)$
<b>V,17 -- X,0</b>	$811 \pm 4$	$1.87 \pm 0.19$	$0.46 \pm 0.03$	$Cl^* 4s\ (^2P)$
	$485 \pm 3$	$1.94 \pm 0.45$	$0.34 \pm 0.05$	$Cl^* 4p\ (^2D, ^2P, ^2S)$
	$343 \pm 12$	$0.67 \pm 0.67$	$0.13 \pm 0.05$	$Cl^* 3d\ (^4D)$
	$141 \pm 34$	$0.54 \pm 0.50$	$0.08 \pm 0.02$	$Cl^* 3d'\ (^4F, ^2D, ^4P)$
<b>V,18 -- X,0</b>	$813 \pm 32$	$2.05 \pm 0.24$	$0.59 \pm 0.01$	$Cl^* 4s\ (^2P)$
	$498 \pm 2$	$1.55 \pm 0.21$	$0.27 \pm 0.01$	$Cl^* 4p\ (^2D, ^2P, ^2S)$
	$436 \pm 10$	$0.95 \pm 0.13$	$0.09 \pm 0.03$	$Cl^* 3d\ (^4D)$
	$223 \pm 2$	$0.32 \pm 0.22$	$0.08 \pm 0.03$	$Cl^* 3d'\ (^4F, ^2D, ^4P)$
<b>V,19 -- X,0</b>	$825 \pm 4$	$1.97 \pm 0.16$	$0.52 \pm 0.01$	$Cl^* 4s\ (^2P)$
	$551 \pm 3$	$0.65 \pm 0.20$	$0.20 \pm 0.01$	$Cl^* 4p\ (^2D, ^2P, ^2S)$
	$466 \pm 3$	$0.40 \pm 0.12$	$0.16 \pm 0.02$	$Cl^* 3d\ (^4D)$
	$229 \pm 2$	$0.35 \pm 0.14$	$0.07 \pm 0.03$	$Cl^* 3d'\ (^4F, ^2D, ^4P)$
	$108 \pm 4$	$\sim 0^{\#}$	$0.05 \pm 0.02$	$Cl^* 5s\ (^4P, ^2P)$

<sup>#</sup> Aufgrund der geringen Zahl der Messpunkte in diesem Geschwindigkeitsbereich ist die Berechnung des Anisotropieparameters nicht möglich. Es wird aus Abb. 4.3.5 eine isotrope Verteilung, also ein  $\beta$ -Parameter von 0 übernommen.

### 4.3.3 $\text{Cl}^-$ - Geschwindigkeitsvektorverteilung aus der Dissoziation von $\text{DCI}$

Die Zahl der beobachteten Geschwindigkeitsverteilungen, bei denen Chloranionen erzeugt werden, beläuft sich im gemessenen Wellenlängenbereich von 232.7 nm bis 244.5 nm auf eins pro resonanten Übergangszustand. Die Beschreibung des Dissoziationskanals C-II mittels Gleichung 4.3.8 ist damit der einzige Weg zur Erzeugung der Chloridionen mittels (2+1) resonanzverstärkter Multiphotonenionisation. Die Abbildung 4.3.7 zeigt die Meridianprojektion sowie die Zahl der  $\text{Cl}^-$ -Ionen pro Geschwindigkeitssegment, die über den angeregten Zustand  $V\ ^1\Sigma^+, v' = 14$  durch die Absorption von drei Photonen erzeugt werden. Die Messungen zu  $\text{Cl}^-$ -Fragmentgeschwindigkeitsverteilungen über die höherenergetischen Resonanzzustände ( $V, v'=15-19$  und  $E, v'=0$ ) unterscheiden sich hierzu hauptsächlich in der mittleren Geschwindigkeit. Ein Vergleich wird ergänzend im Anhang in Kapitel 7.4 aufgeführt.

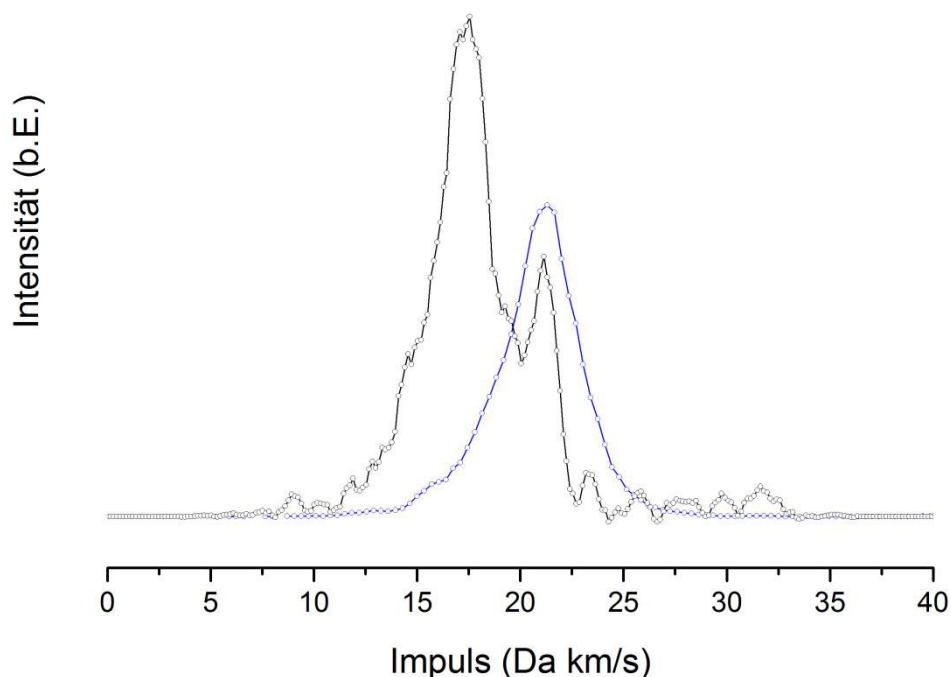


**Abb. 4.3.7:** Links: Meridianprojektion der Geschwindigkeitsverteilung der  $\text{Cl}^-$ -Ionen aus dem angeregten Zustand  $V\ ^1\Sigma^+ \leftarrow \leftarrow X\ ^1\Sigma^+ (14,0)$ . Rechts: Häufigkeit gemessener Geschwindigkeiten. Darüber die Bezeichnung der Quelle bzw. des Ursprungs der  $\text{Cl}^-$ -Ionen.  $h\nu$ : 238.841 nm.

Die Abbildung 4.3.7 zeigt in beiden Darstellungsformen, dass genau eine Geschwindigkeitsverteilung bei der Anregung von  $\text{DCI}$  mit drei Photonen der Wellenlänge 238.841 nm zur Chloridproduktion beiträgt. Die mittlere Geschwindigkeit beträgt 619 m/s, der Impuls beträgt 21665 Da·m/s. Die Zusammengehörigkeit der Deuteronen aus dem Dissoziationskanal D-II und der Chloridionen aus C-II wird in der Darstellung der Impulse in Abbildung 4.3.8

## 4 Ergebnisse und Diskussion

deutlich. Die Intensität des  $\text{Cl}^-$ -Signals wurde dabei an das Spektrum der  $\text{D}^+$ -Ionen angepasst, um einen besseren Vergleich zu ermöglichen. Der Übergangszustand ist  $\text{V } ^1\Sigma^+, v'=14, J'=0$ .



**Abb. 4.3.8:** Vergleich der Dissoziationsimpulse der  $\text{D}^+$ -Ionen (schwarz) und der  $\text{Cl}^-$ -Ionen (blau). Der Resonanzzustand ist jeweils  $\text{V } ^1\Sigma^+ \leftarrow \text{X } ^1\Sigma^+ (14,0)$ .

Die Berechnung der Repulsionsgeschwindigkeiten und der Anisotropieparameter erfolgt auch bei diesen Messungen mithilfe des Faltungsformalismus über Gleichung 4.1.5. Die Zahl *vel* der Summanden bzw. Geschwindigkeitsverteilungen ist dabei 1.

**Tab. 4.3.4:** Zusammenfassung der Ergebnisse der Geschwindigkeit und der Winkelverteilung von  $\text{Cl}^-$ -Ionen aus der Dissoziation von  $\text{DCl}$  über verschiedene vibrationsangeregte Resonanzzustände mit  $J'=0$ .

Übergang	$v_{\text{exp}}$ (m/s)	$\beta_2$
<b>V,14 -- X,0</b>	$619 \pm 2$	$1.94 \pm 0.06$
<b>E,0 -- X,0</b>	$627 \pm 2$	$1.98 \pm 0.05$
<b>V,15 -- X,0</b>	$647 \pm 2$	$2.03 \pm 0.07$
<b>V,16 -- X,0</b>	$648 \pm 4$	$1.81 \pm 0.20$
<b>V,17 -- X,0</b>	$678 \pm 3$	$1.81 \pm 0.08$
<b>V,18 -- X,0</b>	$706 \pm 3$	$1.87 \pm 0.09$
<b>V,19 -- X,0</b>	$712 \pm 2$	$2.06 \pm 0.06$

## 4 Ergebnisse und Diskussion

---

Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle 4.3.4 zusammengefasst. Der Fehler ist  $\pm 2\sigma$ , der Anteil ist jeweils 1. Die Dissoziationsgeschwindigkeit der  $\text{Cl}^-$ -Ionen nimmt stetig von 619 m/s bis 712 m/s zu, der Anisotropieparameter  $\beta$  zeigt keine eindeutige zu- oder abnehmende Tendenz und hat im Mittel den Wert  $1.93 \pm 0.10$ .

### 4.3.4 Diskussion der Winkel- und Geschwindigkeitsverteilungen

Es folgt die Interpretation der Photofragmentverteilungen der ionisierten Fragmente und photodissoziierten Ionen aus der Photodissoziation und -ionisation zustandsselektierter, zweiphotonenangeregter Deuteriumchloridmoleküle.

Die aus der  $(2+1i+1)$ -REMPI hervorgehenden Erzeugungsmöglichkeiten für das  $D^+$ - und  $Cl^+$ -Ionenfragment sind durch die Gleichungen 4.3.3 und 4.3.4 beschrieben. Die über Gleichung 4.3.3 erhaltenen Ionen aus der Photodissoziation des Molekülions wurden mithilfe des 3D Ion Imaging, Velocity Map Imaging und der Photoelektronenspektroskopie an HCl intensiv studiert.<sup>36,44,77,78</sup> Hierin sind die Autoren einig, dass das Muttermolekülion  $HCl^+$  aus den vibrationsangeregten Zuständen ( $v^+$ ) durch Absorption eines vierten Photons in die repulsiven Zustände  $(2)^2\Pi$  und  $^2\Sigma^-$  angeregt wird und in die zu  $r \rightarrow \infty$  gehörenden Fragmente  $H^+ + Cl(^2P_J)$  bzw.  $H(^2S_{1/2}) + Cl^+$  zerfällt. Die mit der Zweiphotonenanregung erreichbare Schwingungsquantenzahl  $v^+$  der  $HCl^+$ -Ionen ist nach oben über die Dreiphotonenenergie begrenzt. Die untere Grenze der detektierbaren  $H^+$ -Ionen aus  $HCl^+(v^+)$  ist dadurch gegeben, dass das vierte Photon aus dem vibrationsangeregten Zustand  $X^2\Pi$ ,  $v^+$  die repulsiven Potentiale  $(2)^2\Pi$  bzw.  $^2\Sigma^-$  erreichen muss. A. I. Chichinin et al. determinieren die untere Grenze für das HCl-Molekül mit  $v^+ = 5$  für die Anregung in  $(2)^2\Pi$  und  $v^+ = 3$  für die Anregung in  $^2\Sigma^-$ .<sup>78</sup> Bei der Adaption dieser Erzeugungsmechanismen auf das DCl-Molekül müssen die unterschiedlichen Potentialdifferenzen der ionischen Zustände  $X^2\Pi$  und  $A^2\Sigma^+$  der Isotopologe berücksichtigt werden. Hu et al. erhalten aus der eigens entwickelten, sog. *threshold ion-pair production spectroscopy* (TIPPS) präzise Dissoziationsenergien für den Ionenpaarzustand  $V^1\Sigma^+$  der beiden Isotopologe HCl und DCl.<sup>79</sup> Mithilfe der bekannten Ionisationsenergien für das Wasserstoff-, Deuterium- und das Chloratom determinieren sie die Dissoziationsenergien der ionischen Zustände zu:

$$E_{Diss, HCl}: \quad X^2\Pi \quad 140336.9 \pm 1.5 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad DCl: \quad X^2\Pi \quad 140751.3 \pm 1.4 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{Diss, HCl}: \quad A^2\Sigma^+ \quad 145425.7 \pm 1.5 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad DCl: \quad A^2\Sigma^+ \quad 145876.8 \pm 1.4 \text{ cm}^{-1}$$

Die Ionisationspotentiale (IP) der gebundenen Spezies lauten:

$$IP, HCl: ^{80} \quad X^2\Pi \quad 102802.6 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad DCl: ^{81} \quad X^2\Pi \quad 102884.0 \text{ cm}^{-1}$$

Ausgehend vom ionischen DCl-Grundzustand  $X^2\Pi$  liegt das repulsive  $DCl^+$ -Potential  $^2\Sigma^-$  im Vergleich zum  $^2\Sigma^-$ -Potential des HCl-Moleküls  $380 \text{ cm}^{-1}$  höher. Beim repulsiven  $(2)^2\Pi$  Potential sind es  $417 \text{ cm}^{-1}$ . Diese vertikale Differenz kombiniert mit den deutlich enger beieinanderliegenden Vibrationsniveaus des ionischen Grundzustandes  $^2\Pi_{3/2}$  des DCl-

## 4 Ergebnisse und Diskussion

---

Moleküls bewirkt einen wesentlichen Unterschied der Lage der  $v^+$ -Vibrationszustände zu den repulsiven Potentialen  $^2\Sigma^-$  und  $(2)^2\Pi$ . Als Folge wird die Anregung mit dem vierten Photon in den  $^2\Sigma^-$ -Zustand erst ab einer Vibrationsanregung  $v^+ = 5$  möglich.  $D^+$ -Fragmente sind entsprechend erst ab einer Vibrationsanregung  $v^+ = 8$  zu erwarten. Die oberen Grenzen reichen je nach der  $3 h\nu$  Anregungswellenlänge von  $v^+ = 15$  (via V,  $v' = 14$ ) bis  $v^+ = 18$  (via V,  $v' = 19$ ). Die Überschussenergie  $E_{ex}$  berechnet sich als Summe aus der potentiellen Energie des vibrationsangeregten Ions  $E_{DCl^+,v^+}$  und der hinzugefügten Energie eines Photons abzüglich der Dissoziationsenergie  $E_{Diss}$  der Fragmente und reicht von etwa 1.5 eV bis 3.1 eV für  $D^+$ -Ionen und von 1.6 eV bis 3.6 eV für  $Cl^+$ -Ionen. Die expliziten  $D^+$ -Geschwindigkeiten sind in Tabelle 4.3.2 aufgeführt. Die Berechnung erfolgt über  $E_{Ges.kin.} = E_{D.kin.} \frac{m_{DCl}}{m_{Cl}}$  mit:

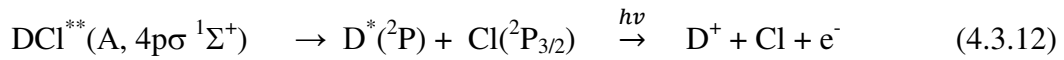
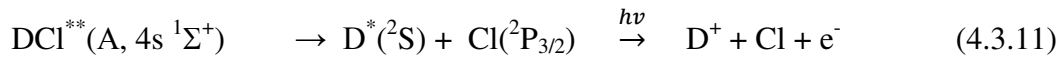
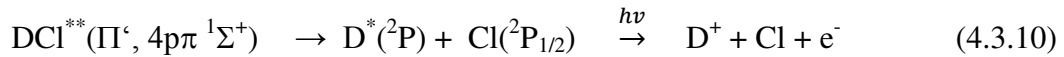
$$v_D = \sqrt{\frac{2 E_{Ges.kin.}}{m_D} \frac{m_{Cl}}{m_{DCl}}} \quad (4.3.9)$$

Aus den Abbildungen 4.3.1 bis 4.3.3 ist für Geschwindigkeiten  $> 12000$  m/s eine oszillierende Intensitätsverteilung der ‘schnellen’  $D^+$ -Fragmente zu erkennen, die dem Dissoziationskanal D-III zugeordnet werden. Eine Aussage darüber, ob die Photodissoziation aus Vibrationszuständen mit  $v^+ < 8$  an der Bildung der Deuteriumionen beteiligt ist, lässt sich aufgrund des in unmittelbarer Nachbarschaft auftretenden  $D^+$ -Ionenpaarsignals aus D-II nicht treffen. Es wird für die Berechnung der Anteile der  $D^+$ -Dissoziationskanäle angenommen, dass die Geschwindigkeitsverteilungen aus D-II und D-III ( $v^+ < 8$ ) ausschließlich über den D-II Kanal gebildet werden und  $v^+ = 8$  die oben genannte untere Grenze bildet.

Im Fall der  $(2+1i+1)$ -REMPI-erzeugten  $Cl^+$ -Ionen ist anzunehmen, dass die Zahl der Ionen, die über diesen Zerfallskanal C-III erzeugt werden, mit dem korrespondierenden  $D^+$ -Fragmentanteil vergleichbar klein ist. Die Ionen sind im Geschwindigkeitsintervall von 650 m/s bis 1050 m/s zu erwarten (vgl. Abb. 4.3.4 – 4.3.5). Im gleichen Bereich um etwa 800 m/s sind ebenfalls via C-I erzeugte, ionisierte  $Cl^*(4s)$ -Signale zu erwarten. Eine mit der  $D^+$ -Geschwindigkeitsverteilung vergleichbare, oszillierende Verteilung ist nicht vorzufinden, oder so schwach, dass sie in der Überlagerung mit den via C-I erzeugten Signalen verschwindet. Es wird daher bei allen Anpassungen und Berechnungen die Zahl der  $Cl^+$ -Ionen aus C-III zu null angenommen. Dafür spricht ebenfalls, dass die Geschwindigkeitsverteilung eine gleichmäßig verteilte Form aufweist und zu einem spitz zulaufenden Maximum konvergiert.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Die mittels (2+1+1*i*)-REMPI erzeugten Ionen  $D^+$  und  $Cl^+$  werden mithilfe der Gleichungen 4.3.6 bzw. 4.3.7 beschrieben. Die aus diesen Dissoziationskanälen stammenden Ionen dominieren die Geschwindigkeitsverteilungen beider Spezies. Ebenso sind die Zerfallsanisotropien beider Ionen von hohem, parallelem Anteil. Nach E. de Beer et al.<sup>13</sup> und Manzhos et al.<sup>77</sup> ist die Einphotonenanregung zu  $HCl^{**}$  mit einem  $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Sigma^+$  Übergang verbunden und findet in das Kontinuum oberhalb des Dissoziationslimits statt. Dabei handelt es sich um einen parallelen Übergang ( $\Delta\Omega = 0$ , mit  $\beta$  max. 2). Zwei der drei vorhandenen  $^1\Sigma^+$ -Potentialterme sind bindend (4.3.11, 4.3.12), einer ist repulsiv (4.3.10).



Der Anteil an detektiertem Grundzustandschlor  $Cl(^2P_{3/2})$  bei diesen Übergängen ist beim  $HCl$  Molekül sehr klein, sodass Gleichung 4.3.10 als Hauptweg dieser Dissoziation gilt.<sup>36</sup>

Die in dieser Arbeit gemessenen Anisotropieparameter der  $D^+$ -Ionenfragmente sind im Mittel  $\bar{\beta}_{D^+} = 1.63$ .<sup>a</sup> Dieser Wert liegt leicht unterhalb des theoretischen Grenzwertes 2. Eine Abnahme der Anisotropie durch die Rotation des Moleküls fällt für alle Übergänge weg, da der intermediäre Zustand jeweils mit  $J' = 0$  gesamt-drehimpulsfrei ist. Eine Möglichkeit für den reduzierten  $\beta$ -Parameter kann nach A. I. Chichinin et al. durch die Vermischung des reinen  $DCl^{**}^1\Sigma^+$ -Zustandes mit einem senkrechten Zustand, mit  $\Omega = 1$ , begründet werden.<sup>50</sup> Der energetisch nah liegende  $^1\Pi_1$ -Zustand wäre ein möglicher Kopplungskandidat. Die additive Zusammensetzung der Anisotropieparameter für parallele und senkrechte Übergänge mit  $\beta_{exp} = \beta_{\perp}X_{\perp} + \beta_{\parallel}X_{\parallel}$ ,  $X_{\perp} + X_{\parallel} = 1$ ,  $\beta_{\perp} = -1$  und  $\beta_{\parallel} = 2$  ermöglicht die Berechnung des senkrechten Anteils  $X_{\perp}$  in  $DCl^{**}$  und ergibt für die jeweiligen Resonanzzustände:

**Tab. 4.3.5:** Berechnete senkrechte Anteile  $X_{\perp}$  am superangeregten Zustand  $DCl^{**}$

V(14)	E(0)	V(15)	V(16)	V(17)	V(18)	V(19)
0.18	0.13	0.16	0.13	0.46	0.07	0.06

Wie in Kapitel 4.3.1 bereits erwähnt, zeigt die Winkelverteilung der „langsamen“  $D^+$ -Ionen via D-I und V(17) mit  $\beta = 0.62$  eine auffällige Abweichung zu den anderen Anisotropie-

<sup>a</sup> Bei der Berechnung des Mittelwertes  $\bar{\beta}_{D^+}$  wurde der Parameter zu V, v'=17 aufgrund der großen Abweichung nicht mit einbezogen.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

parametern, was sich folglich in Tab. 4.3.5 durch einen theoretisch hohen senkrechten Anteil des superangeregten  $\text{DCI}^{**}$ -Zustandes widerspiegelt. Die Unterschiede der senkrechten Anteile können prinzipiell durch die verschiedenen Photonenanregungsenergien und die unterschiedlichen Franck-Condon-Regionen und Gleichgewichtskernabstände erklärt werden.<sup>50</sup> Ein außerordentlich hoher  $\Pi$ -Anteil wie in V(17) wird damit vorläufig noch nicht geklärt. Callaghan et al. zeigen in ihren via (2+1)-REMPI gemessenen DCI-Spektren den direkten Einfluss des  $E\ ^1\Sigma^+$ -Zustandes auf die  $V\ ^1\Sigma^+$ -Zustände.<sup>12</sup> Die Wechselwirkung zwischen V(14,15) und E(0), sowie zwischen V(17,18) und E(1) bewirkt dabei eine Verschiebung der Vibrationsbanden zu niedrigeren V(14,17) bzw. höheren V(15,18) Energien einerseits, und für V(14) und V(17) eine Abnahme des Kernbindungs-gleichgewichtsabstands andererseits. Im gemessenen Spektrum sind entsprechend die Rotationsniveaus stärker separiert, was sich durch einen Anstieg der Rotationskonstante zeigt (s. Tab. 4.3.6).

**Tab. 4.3.6:** Rotationskonstanten  $B'$  der Vibrationsniveaus des V und  $E\ ^1\Sigma^+$ -Zustands von DCI. Die Einheit ist  $\text{cm}^{-1}$ . Die verwendete Zweiphotonenenergie erstreckt sich von  $83380\text{ cm}^{-1}$  bis  $85850\text{ cm}^{-1}$ .

V(13)	V(14)	E(0)	V(15)	V(16)	V(17)	E(1)	V(18)	V(19)	Lit.
2.08(7) <sup>#</sup>	<b>3.38(2)</b>	2.91(3)	2.18(3)	2.44(2)	<b>3.30(1)</b>	-	2.343(6)	2.103(6)	eigene Messung <sup>##</sup>
2.19 <sup>37</sup>	3.0	3.0	2.1	2.3	3.2	-	2.3	2.1	12
-	-	-	2.149	2.387	3.260	-	2.229	2.137	23
-	-	-	2.166	2.405	3.252	-	2.218	2.143	82

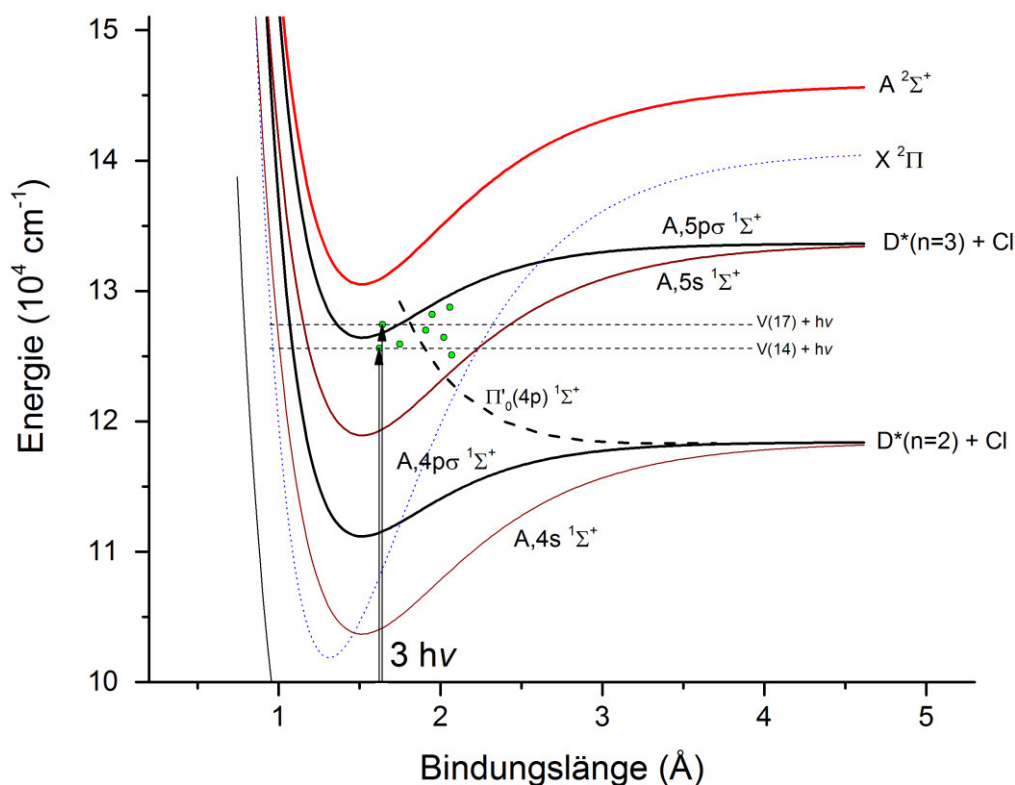
<sup>#</sup> Der Zustand zeigt sich im Spektrum in sehr schwacher Form ausschließlich als Q-Zweig mit  $J'$  von 0 bis 4. Die Zentrifugaldehnungskonstante  $D$  wird zu  $0.038(6)$  berechnet. <sup>##</sup> Die Berechnung erfolgt durch Anpassung eines Polynoms 4. Ordnung. Die Termenergien werden mit  $F(J,v) = T(v) + B_J(J+1) - DJ^2(J+1)^2$  beschreiben.

Eine Begründung der Zerfallsanomalie des V(17)-Zustandes durch die von Callaghan et al. gezeigte quantenmechanische Störung des E(0)-Potentials muss aber mit dem Argument abgeschwächt werden, dass dieselbe oder zumindest eine ähnliche Wirkung auch bei der (2+1+1*i*)-REMPI via V(14) zu finden sein müsste, was aus den Messungen des  $\beta_{V14}$ -Parameters nicht bestätigt wird. Eine alternative Begründung der Zerfallsanomalie beginnt nach der Zweiphotonenanregung in den Zustand  $B\ ^1\Sigma^+$ . Der zur Rotationskonstante  $B = 3.3\text{ cm}^{-1}$  korrespondierende Bindungsabstand für das DCI-Molekül ist  $1.64\text{ \AA}$ . Die Anregung mittels des dritten Photons bei kleinen Bindungsabständen ermöglicht einen, den Rydbergzuständen ähnlichen Ionisationspfad und soll mithilfe der Abbildung 4.3.9 erklärt werden. In dieser Abbildung ist in Rot die Potentialkurve des angeregten Ions  $A\ ^2\Sigma^+$  abgebildet. Darunter befinden sich die zu A konvergierenden Rydbergzustände mit  $n = 4$  und  $5$  und einem Bahndrehimpuls  $l = 0$  (s) und  $1$  (p) des Rydbergelektrons. Die waagerechten,



## 4 Ergebnisse und Diskussion

gestrichelten Linien entsprechen den Dreiphotonenenergien, welche für die Anregung in die Zwischenzustände V(14) und V(17) erforderlich sind. Die grünen Punkte sind vertikal um  $1\text{ }h\nu$  verschobene Gleichgewichtsbindungslängen des  $V\ ^1\Sigma^+$ -Zustandes von  $v'=13$  bis  $v'=19$  und des  $E\ ^1\Sigma^+$ -Zustandes mit  $v'=0$ .



**Abb. 4.3.9:** Potentialdiagramme des DCI-Moleküls zur Beschreibung eines möglichen rydbergartigen Anregungspfad des  $V\ ^1\Sigma^+$ ,  $v'=17$  Intermediats. Die grünen Punkte sind vertikal um  $1\text{ }h\nu$  verschobene Gleichgewichtsbindungslängen aus den  $2\text{ }h\nu$  Zuständen V(13-19). Die Dreiphotonenanregung in  $A, 5p\sigma\ ^1\Sigma^+$  via V(17) findet im Mittel bei kleinen Kernabständen statt.

Die schwarzen Potentialkurven repräsentieren die  $A, 4p\sigma$  und  $A, 5p\sigma$  Rydbergzustände. Der Rydbergcharakter des V(17)-Übergangs wird durch die Anregung bei vergleichsweise kleinen Kernabständen verbildlicht und die Wahrscheinlichkeit der Anregung in den  $A, 5p\sigma$  Zustand ist gegenüber der Dreiphotonenanregung via V(16 – 19) erhöht. Die Dreiphotonenenergie via V(14) reicht an das Rydbergpotential nicht heran, was den entscheidenden Unterschied der Dreiphotonen-Anregungspfade via V(14) und V(17) ausmacht. Eine Folge der Anregung aus V(17) in den gebundenen Zustand  $A, 5p\sigma$  ist die Konkurrenz zur direkten Dissoziation und damit verbunden ist eine erhöhte Lebensdauer des gebundenen Zustands. Die Rotation des

## 4 Ergebnisse und Diskussion

---

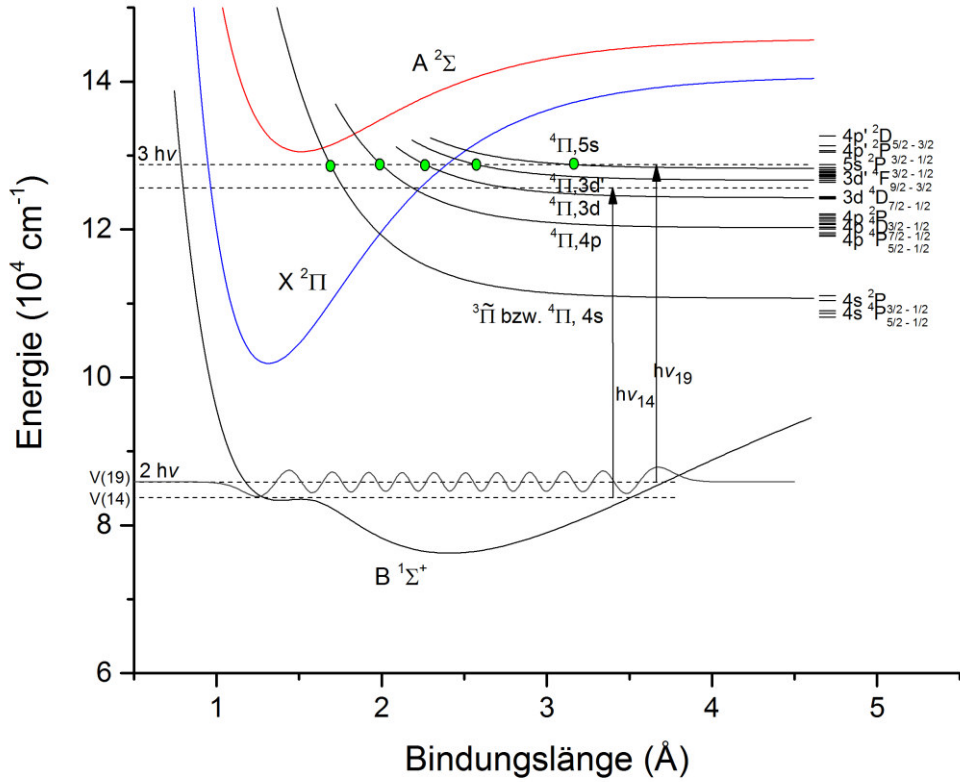
Moleküls als Folge der Photonenimpulsübertragung bewirkt die Abnahme der gerichteten Orientierung des Moleküls vor der Dissoziation, also die Abnahme der Anisotropie.

Die mittels (2+1+1*i*)-REMPI erzeugten  $\text{Cl}^+$ -Ionen werden via Dissoziationskanal C-I erzeugt. Wie bereits in der Abb. 4.3.5 gezeigt wird, existieren viele Zerfallskanäle, die zu unterschiedlichen Dissoziationsgeschwindigkeiten der  $\text{Cl}^+$ -Fragmente führen. Eine genauere Betrachtung der repulsiven Potentiale, die zu den angeregten Chloratomen führen, ist notwendig. Der Dissoziationskanal C-I für das DCl-Molekül wird im Folgenden etwas genauer betrachtet. Das atomare Zustandssystem  $\text{D}(^2\text{S}) + \text{Cl}^+(^3\text{P})$  wird durch vier Potentialkurven beschrieben: Durch das bindende, ionische Grundzustandspotential  $\text{X } ^2\Pi$  und durch die repulsiven Potentiale  $^2\Sigma^-$ ,  $^4\Sigma^-$  und  $^4\Pi$ . Das System  $\text{D}(^2\text{S}) + \text{Cl}^+(^1\text{D})$  wird ausschließlich durch die drei repulsiven Potentiale  $^2\Sigma^+$ ,  $^2\Pi$  und  $^2\Delta$  beschrieben.<sup>50</sup> Die korrespondierenden chlorangeregten und zu Rydbergzuständen gehörenden Systeme  $\text{D} + \text{Cl}^*(4s, 4p, 3d, 5s)$  dienen als Ausgangspotentiale für die Dreiphotonendissoziation. De Beer et al.<sup>13</sup> beobachten für die Dissoziation des HCl-Moleküls die  $\text{Cl}^*$ -Zustände  $(^3\text{P})4s \ ^2\text{P}_{3/2}$ ,  $(^3\text{P})4p \ ^2\text{D}_{5/2-3/2}$ ,  $(^3\text{P})4p \ ^2\text{S}_{1/2}$  und  $(^3\text{P})3d \ ^4\text{D}_{7/2-3/2}$ . A. I. Chichinin et al.<sup>50</sup> beobachten in ihren Verteilungen zur gesamt kinetischen Energie zusätzlich Anteile aus  $\text{Cl}^*$  ( $^2\text{D}$ ,  $^2\text{F}$  und  $^4\text{P}$ )  $3d'$  angeregten Fragmenten. In dieser Arbeit werden für die Übergänge V(17-19) ebenfalls die von Chichinin et al. beobachteten  $\text{Cl}^*$  ( $3d'$ ) Fragmente registriert. Zudem sind via V(19) und mit schwacher Intensität erstmals sehr langsame  $\text{Cl}^*$  Fragmente aufzufinden, welche als  $\text{Cl}^*(5s)$  gekennzeichnet werden. Die Überlagerung der  $3d'(^2\text{P})$  und  $5s(^4\text{P})$  Anregungsenergien verhindert dabei die exakte Zuordnung der detektierten Ionen zu einem der  $\text{Cl}^*(3d', 5s)$  angeregten Zustände. Es wird in dieser Arbeit die Nomenklatur  $\text{Cl}^*(5s)$  verwendet.

Die Berechnung theoretischer Dissoziationsenergien erfolgt durch die Addition der Orbitalenergien des Chloratoms<sup>83</sup> zur Dissoziationsenergie des Grundzustands  $\text{DCl X } ^1\Sigma^+$ . Die in Abbildung 4.3.9 rechtsseitig dargestellten Dissoziationsenergien demonstrieren die sehr große Anzahl an chlorangeregten Dissoziationsprodukten. Die entsprechend große Menge an Potentialkurven wird der Übersicht halber reduziert, zu einer sinnvollen Zahl an repulsiven, zu den beobachteten Produkten führenden Potentialkurven. Die horizontal gestrichelten Linien kennzeichnen die Zwei- und Dreiphotonenenergien, die sich aus der Zweiphotonenanregung in die Zustände  $\text{V } ^1\Sigma^+$ ,  $v'=14$  bzw. 19 ergeben. Der ionische Grundzustand  $\text{X } ^2\Pi$  ist blau, der ionische angeregte Zustand  $\text{A } ^2\Sigma$  ist rot gefärbt. In Schwarz werden das intermediäre Doppelminimumpotential  $\text{B } ^1\Sigma^+$  und die zu  $\text{X } ^2\Pi$  konvergierenden,

## 4 Ergebnisse und Diskussion

repulsiven Potentiale  ${}^4\Pi(nl\lambda)$  dargestellt. Die senkrechten Pfeile kennzeichnen den Energieübertrag des zur Dissoziation führenden dritten Photons.



**Abb. 4.3.10:** Potentialdiagramme des DCI-Moleküls zur Beschreibung der Dreiphotonendissoziation in die Fragmente  $D(^2S) + Cl^*(4s,4p,3d,5s)$ . Das vierte Photon ionisiert anschließend die angeregten Chloratome.

Eine ausführliche Diskussion über die aus  $V(14-19)$  und  $E(0)$  erreichbaren, anregbaren und zur Dissoziation führenden Terme wird für das Isotopolog  $HCl$  in der Literatur<sup>78</sup> vorgenommen. Es soll erwähnt werden, dass unter Berücksichtigung des großen parallelen Anteils des Übergangs  $\Delta\Omega = 0$ , und aufgrund der Einphotonübertragung aus dem  $B^1\Sigma^+$ -Zustand  $\Delta\Lambda < 2$  gelten muss. Alle repulsiven, zu  $Cl^*(4s)$ -Atomen führenden Potentiale besitzen die diabatischen Elektronenkonfigurationen  $\sigma^2\pi^2\sigma^*[^2\Sigma^+]4s$ ,  $\sigma^2\pi^2\sigma^*[^4\Sigma^+]4s$  oder  $\sigma\pi^3\sigma^*[^4\Pi]4s$ . Ausschließlich die dritte Konfiguration  $\sigma\pi^3\sigma^*[^4\Pi]4s$  lässt sich durch Anregung genau eines Elektrons aus  $V^1\Sigma^+$ , mit  $\sigma\pi^4\sigma^*$  erreichen. Die resultierenden Terme sind  ${}^3\Pi_{2,1,0^-,0^+}$  und die spinangeregten Quintettzustände  ${}^5\Pi_Q$ . Unter Vernachlässigung der Quintettzustände führt der einzige Dissoziationsweg für die Erzeugung der  $Cl^*(4s)$ -Atome über den repulsiven  ${}^3\Pi_{0^+}$ -Zustand, welcher verkürzt mit  ${}^3\Pi$  bezeichnet wird.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

---

Für die Determinierung des Dissoziationsweges zu  $\text{Cl}^*(4p)$  angeregten Chloratomen wird das gleiche Vorgehen verwendet. Die Rekombination von  $\text{D}(^2\text{S})$  und  $\text{Cl}^*(4p)$  führt zu 8 gebundenen und 16 repulsiven Potentialen. Es gelten die gleichen Auswahlregeln wie zuvor, wodurch sich die Zahl der repulsiven Ausgangszustände für die  $\text{Cl}^*(4p)$  Erzeugung auf die Potentiale mit  $\sigma\pi^3\sigma^*[^4\Pi]4p$  Konfiguration beschränkt. Unter Vernachlässigung der Quintettzustände und den  $\Delta\Lambda < 2$  widersprechenden  $^3\Delta$ -Zuständen sind die resultierenden Terme  $^3\Sigma^-$ ,  $^3\Sigma^+$  und  $^3\Pi$ . Analog hierzu benennen Looock et al.<sup>36</sup> die Ausgangszustände für höherangeregte Chloratome  $\text{Cl}^*(3d,5s)$  ebenfalls mit der  $(^4\Pi)n\lambda$ -Konfiguration und geben Exponentialfitparameter aus  $\text{HCl}$  *ab initio* Rechnungen für die repulsiven Potentiale, welche in Abbildung 4.3.10 durch vertikale Anpassung an die  $\text{DCI}$ -Dissoziationsenergien verwendet werden. Aus der Abbildung ist zudem ersichtlich, dass die Dreiphotonenenergie via  $V(14)$  hoch genug ist, um  $^4\text{D}$ -Zustände der angeregten  $\text{Cl}^*(3d)$ -Chloratome zu erzeugen. Die Dissoziation zu den  $\text{Cl}^*(3d')$ -Zuständen wird erst bei der Dreiphotonenabsorption via  $V(17)$  erwartet und die erstmals beobachtete Anregung von  $\text{Cl}^*(5s)$ -Chloratomen aus  $\text{DCI}$  benötigt eine Dreiphotonenenergie  $> 127507.8 \text{ cm}^{-1}$  und wird damit erst bei der Messung des Übergangs  $V(18)$  erfassbar. Die Intensitätsunterschiede der verschiedenen Kanäle werden in Abb. 4.3.6 zusammengefasst. Die niederenergetischen Übergänge  $V(14,15,16)$  und  $E(0)$  werden durch den Dissoziationskanal  $\text{Cl}^*(4p)$  dominiert, die höherenergetischen Übergänge  $V(17,18,19)$  werden durch den  $\text{Cl}^*(4s)$ -Kanal dominiert. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten beinhaltet den Überlapp der jeweiligen Schwingungswellenfunktionen (SWF) des Doppelminimumpotentials B mit den Wellenfunktionen der repulsiven Potentiale. Für den  $V(19)$ -Zustand wird im Vergleich zu  $V(14)$  eine viel weniger von der Energiebarriere des Doppelminimumpotentials (vgl. Abb. 2.1.4) beeinflusste Wellenfunktion erwartet. Die größten Amplituden der  $V(19)$ -SWF sind deshalb an den klassischen Auslenkmaxima zu finden, wo entsprechend der größte Überlapp erwartet wird. Die repulsiven Potentiale zeigen ihre Wellenmaxima an den Schnittpunkten (für  $V(19)$  in Abb. 4.3.6 als grüne Punkte dargestellt) der Potentiale mit der Dreiphotonenenergie und gehen schnell in eine gleichförmige, sinusartige Welle über. Der Franck-Condon-Überlapp zwischen der  $V(19)$ -SWF und den Wellenfunktionen der repulsiven Potentiale ist demnach hauptsächlich über die Länge des Überlapps gegeben. Daraus folgt, dass die Intensität von hohen zu niedriger liegenden Potentialen ( $5s \rightarrow 4s$ ) zunehmen muss. Diese Beobachtung trifft für die Dreiphotonendissoziation via  $V(17 \text{ bis } 19)$  zu. Die energetisch immer näher an die Energiebarriere rückenden Potentiale  $V(14 \text{ bis } 16)$  und  $E(0)$  zeigen abweichend von diesem

## 4 Ergebnisse und Diskussion

---

Verlauf eine sukzessive Zunahme ausschließlich des  $\text{Cl}^*(4p)$ -Anteils. Eine verstärkte Ausprägung der Amplituden der SWF nahe der Barriere führt durch einen hohen vertikalen Überlapp mit den repulsiven  $\text{Cl}^*(4p)$ -Potentialwellenfunktion zu erhöhten Franck-Condon-Faktoren.

Die aus der (2+1)-REMPI erhaltenen Ionenpaare  $\text{D}^+$  und  $\text{Cl}^-$  via D-II und Cl-II werden durch die Absorption von genau drei Photonen erzeugt.<sup>44</sup> Dies wird bestätigt durch die die Energiebilanz erfüllende Geschwindigkeitsverteilungen der  $\text{Cl}^-$ -Ionen.

$$v_{\text{Cl}} = \sqrt{\frac{2(3\hbar\nu - E_{\text{Diss},V})}{m_{\text{Cl}}} \frac{m_{\text{D}}}{m_{\text{DCl}}}} \quad (4.3.13)$$

Zudem wird in Abb. 4.3.8 der Zusammenhang heterolytischer, simultaner Dissoziation der Ionenpaare  $\text{D}^+$  und  $\text{Cl}^-$  verifiziert, wie es zuvor bereits für das  $\text{HCl}$ -Molekül gezeigt wurde.<sup>36,44</sup> Die gemessenen Anisotropieparameter der verschiedenen Übergänge weichen nur geringfügig vom Maximalwert  $\beta = 2$  ab. Damit finden die Übergänge durch die Aufnahme des dritten Photons parallel je in einen superangeregten  $\text{DCI}^{**} \ ^1\Sigma^+$ -Zustand statt. Die Anregung in einen repulsiven Zustand kann ausgeschlossen werden, weil die Zahl der Potentialkurven, welche zu  $\text{D}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Fragmenten konvergieren, genau 1 ist, nämlich das  $\text{V} \ ^1\Sigma^+$ -Ionenpaarpotential mit der Elektronenkonfiguration  $\sigma\pi^4\sigma^*$ . Aus den Ergebnissen kann folglich geschlossen werden, dass nichtadiabatische Potentialübergänge bei kleinen Kernabständen stattfinden. Dies entspricht einer inneren Umwandlung vom Rydbergzustand  $\text{A} \ ^2\Sigma^+(5s\sigma, 4d\sigma, 5p\sigma)$  zum  $\text{V} \ ^1\Sigma^+$ -Zustand durch den strahlungslosen Übergang des Rydbergelektrons in das bindende  $5\sigma$ -Orbital. Die investierte Dreiphotonenenergie befindet sich oberhalb der Dissoziationsenergie des  $\text{V} \ ^1\Sigma^+$ -Zustands. Das Molekül zerfällt daher nach der inneren Umwandlung in die ionischen Fragmente  $\text{D}^+$  und  $\text{Cl}^-$  mit den Dissoziationsgeschwindigkeiten  $v_{\text{Cl}}$  und  $v_{\text{D}}$ .

### 4.4 Zwei- und Dreiphotonenabsorptionsquerschnitte von DCl

Die Beschreibung der Zwei- und Dreiphotonenabsorptionsquerschnitte erfolgt über die quantitative Bestimmung der Dissoziations- und Ionisationsprodukte in Abhängigkeit der Laserpulsenergie. Der Prozess der DCl-Photodissoziation und -ionisation wird im gemessenen Wellenlängenbereich von 232.7 nm bis 244.5 nm durch die (2+m)-REMPI beschrieben, wie sie bereits in Kapitel 4.3 durch die Gleichungen 4.3.1 bis 4.3.8 erläutert wurde. Die Zahl der Photonen, die am Prozess der Dissoziation und Ionisation pro Molekül beteiligt sind, ist abhängig vom Ionisationspfad und wird mithilfe dieser laserpulsenergievariierenden Messmethode erhalten. Der zugrunde liegende Zusammenhang der Zweiphotonenabsorption wird bereits 1932 von Maria Göppert-Mayer<sup>39</sup> erörtert. Dabei herrscht eine quadratische Abhängigkeit zwischen der Zahl aller Moleküle, die zwei Photonen absorbieren und der Zahl der Photonen im Laserpuls. Allgemein ist die Zahl der erzeugten Ionen und ionischen Fragmente  $N_{\text{DCl}^+, \text{Cl}^+, \text{D}^+, \text{Cl}^-}$  in einer höheren Potenz von der Laserpulsenergie  $P_L$  abhängig. Sie ist gegeben durch die Zahl der Photonen  $n$ , die für die Ionisation erforderlich ist.<sup>84</sup>

$$N(M^+) = C' P_L^n \quad (4.4.1)$$

Die Proportionalitätskonstante  $C'$  ist unter anderem abhängig von der Anregungswahrscheinlichkeit, der Eduktkonzentration und von der Laserpulsform und -intensität. Die Logarithmierung der Gleichung 4.4.1 resultiert zu

$$\log N(M^+) = n \cdot \log P_L + C \quad (4.4.2)$$

mit  $n$  als Steigung des linearisierten Zusammenhangs. Für die unter Kap. 3.2 beschriebene Apparatur und deren Bestandteile wird im Folgenden eine ausführliche Herleitung zur Bestimmung der Zwei- und Dreiphotonenabsorptionsquerschnitte<sup>b</sup> vorgenommen.

Vorweggenommen sei das Endergebnis der folgenden approximativen Beschreibung der Zahl der mittels zwei Photonen angeregten Moleküle ( $N_B$ ) und der Zahl der mittels drei Photonen erzeugten Ionen ( $N_I$ ):

$$N_B = \gamma_I [X_0] \frac{a_{ext} \sigma_2 \pi}{4 \Delta t \lambda} N_{hv}^2 \quad (4.4.3)$$

$$N_I = \gamma_I [X_0] \frac{5 a_{ext} \sigma_2 \sigma_3}{54 \Delta t \lambda r_0^2} x_\tau N_{hv}^3 \quad (4.4.4)$$

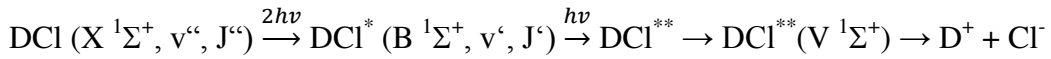
---

<sup>b</sup> Das Produkt der Absorptionsquerschnitte der mittels zwei Photonen bewirkten Anregung und ein Photon bewirkten Superanregung/Ionisation wird in dieser Arbeit als Dreiphotonenabsorptionsquerschnitt bezeichnet.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

---

Mit  $\sigma_2$  und  $\sigma_3$  werden die Zwei- und die Einphotonenabsorptionsquerschnitte in den Einheiten  $\left[\frac{\text{cm}^4\text{s}}{\text{Photon}^2}\right]$  bzw.  $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{Photon}}\right]$  bezeichnet.  $[X_0]$  beschreibt die Konzentration des Analysegas im Laserfokus während der Messung.  $\lambda$  ist die Wellenlänge des verwendeten Anregungslichts,  $r_0$  ist der Radius des Laserfokus senkrecht zur Ausbreitungsrichtung und  $\Delta t$  ist die effektive zeitliche Breite des Laserpulses.  $\gamma_I$  beschreibt den Anteil der Ionen und Ionenfragmente mit  $I = \text{D}^+, \text{Cl}^+, \text{DCI}^+$  oder  $\text{Cl}^-$ .  $N_{hv} = \lambda E/hc$  ist die Zahl der Photonen im Laserpuls. Die kinetischen Gleichungen 4.4.5 bis 4.4.7 leiten sich aus den Reaktionsgleichungen 4.3.1 bis 4.3.8 her. Am Beispiel der Ionenpaarerzeugung wird der Dreiphotonenprozess zusammengefasst wie folgt beschrieben:



Die Lebensdauer des Übergangszustandes  $B \text{ } ^1\Sigma^+$  ist nach Dishoeck et al. 3 ns.<sup>85</sup> Die Fluoreszenz, die zum Abbau von B führt, ist von der gleichen Größenordnung wie die Laserpulsbreite und wird deshalb in Form des Faktors  $x_\tau$  (s. Kap. 4.4.1) berücksichtigt. Die nichtphotoinduzierten Prozesse der Ionenpaarerzeugung finden typischerweise in wesentlich kürzerer Zeit statt und entfallen deshalb bei der Beschreibung der Kinetik:

$$\frac{d}{dt} [X(r, x, t)] = -\sigma_2 \Phi^2(r, x, t) [X(r, x, t)] \quad (4.4.5)$$

$$\frac{d}{dt} [B(r, x, t)] = \sigma_2 \Phi^2(r, x, t) [X(r, x, t)] - (\sigma_3 \Phi(r, x, t) + k_r t) [B(r, x, t)] \quad (4.4.6)$$

$$\frac{d}{dt} [C(r, x, t)] = \sigma_3 \Phi(r, x, t) [B(r, x, t)] \quad (4.4.7)$$

Die Buchstaben  $[X]$ ,  $[B]$  und  $[C]$  stehen für die Moleküldichte des Grundzustandes, bzw. des  $2hv$ -angeregten Zustandes B und des superangeregten Zustandes  $\text{DCI}^{**}$ . Die Photonenflussdichte  $\Phi(r, x, t)$  trägt die Einheit  $\left[\frac{\text{Photonen}}{\text{cm}^2\text{s}}\right]$  und wird sowohl über die Form des an der Blende gebeugten und durch die Linse fokussierten Laserstrahls als auch über die zeitliche Entwicklung in Strahlrichtung beschrieben.

$$\Phi(r, x, t) = N_{hv} \frac{m(t)}{\Delta t} \frac{U(r, x)}{\pi r_x^2(x)} \quad (4.4.8)$$

$$m(t) = a_{ext} e^{-e^{-a_{ext} t/\Delta t}} e^{-a_{ext} t/\Delta t} \quad (4.4.9)$$

## 4 Ergebnisse und Diskussion

---

$$U(r, x) = 2e^{-\frac{2r^2}{r_x^2(x)}} \quad (4.4.10)$$

$$r_x^2(x) = r_0^2(1 + (x/r_L)^2) = r_0^2(1 + (\lambda x/\pi r_0^2)^2) \quad (4.4.11)$$

Die Doppel exponentialfunktion  $m(t)$  beschreibt die zeitliche Entwicklung des Laserpulses und zeigt eine gaußähnliche Form mit einer Halbwertsbreite, die der zeitlichen Laserpulsbreite von  $\Delta t = 3.86$  ns entspricht, wenn der Faktor  $a_{ext}$  den einheitenlosen Wert 2.4464 beträgt.<sup>51</sup> Die Funktion  $U(r, x)$  ist in radialer Richtung (y,z) gaußverteilt und beschreibt den Laserstrahldurchmesser in Abhängigkeit von der Ausbreitungsrichtung  $x$ . Dieser hat einen Minimalwert von  $r_0$  im Brennpunkt der Linse. Die Photonendichte entlang der Ausbreitungsrichtung ist mit  $1/r_x^2(x)$  lorentzverteilt mit  $r_L$  als der mittleren Breite der Verteilung. Die Fluoreszenzrate  $k_r$  beschreibt den radiativen Abbau von Zustand B  $^1\Sigma^+$  mit der entsprechenden Lebensdauer  $\tau_L = \frac{1}{k_r} = 3$  ns. Die Faktoren  $\Delta t$  und  $\pi$  sind jeweils Normierungsgrößen, sodass gilt:  $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{m(t)}{\Delta t} dt = 1$  und  $\int_0^{\infty} 2\pi r \frac{U(r, x)}{\pi r_x^2(x)} dr = 1$  bzw.  $\iint \Phi(r, x, t) 2\pi r dt dr = N_{hv}$ .

Die Lösungen der kinetischen Gleichungen 4.4.5 bis 4.4.7 ohne Berücksichtigung der Fluoreszenz lauten:

$$[X(r, x, t)] = [X_0] e^{-\sigma_2 \int \Phi^2(r, x, t) dt} = [X_0] e^{-\sigma_2 M^2(t) R^2(r, x)} \quad (4.4.12)$$

$M^2(t)$  ist dabei das Integral von  $m^2(t)$  und  $R^2(r, x)$  beschreibt den Faktor, der mit  $m^2(t)$  das Quadrat der Photonenflussdichte  $\Phi^2(r, x, t)$  bildet:  $R^2(r, x) = N_{hv}^2 \frac{1}{\Delta t^2} \left( \frac{U(r, x)}{\pi r_x^2(x)} \right)^2$ .

$$[B(r, x, t)] = \frac{[X_0] \sigma_2 R^2(r, x)}{A \sigma_3 R(r, x) - \sigma_2 R^2(r, x)} e^{-\sigma_3 M(t) R(r, x)} \left( e^{(-\sigma_2 R^2(r, x) + A \sigma_3 R(r, x)) M^2(t)} - 1 \right) \quad (4.4.13)$$

$M(t)$  ist das Integral des zeitlichen Verlaufs des Laserpulses  $m(t)$  und  $R(r, x)$  ist erneut der Faktor, der in diesem Fall multipliziert mit  $m(t)$  die Photonenflussdichte  $\Phi(r, x, t)$  beschreibt. Bei der Lösung der inhomogenen DGL wird eine Näherung verwendet, die mit  $\int m(t) dt / \int m^2(t) dt = \frac{4}{a_{ext}}$  den Faktor A definiert. Eine mathematische Abhandlung ist im Anhang in Kapitel 7.5 zu finden.

$$[C(r, x, t)] = [X_0] - [X_0] e^{-\sigma_2 M^2(t) R^2(r, x)}$$



## 4 Ergebnisse und Diskussion

---

$$-[X_0] \frac{\sigma_2 R_2(r, x)}{A\sigma_3 R(r, x) - \sigma_2 R_2(r, x)} e^{-\sigma_3 M(t) R(r, x)} \left( e^{(-\sigma_2 R_2(r, x) + A\sigma_3 R(r, x)) M_2(t)} - 1 \right) \quad (4.4.14)$$

Nach der Integration über die Absorptionszeit  $t$  und Rücksubstitution von  $R(r, x)$  und  $R_2(r, x)$ , sowie der Verwendung der ersten Glieder der Taylorreihenentwicklung ergibt sich die Näherung für die Zwei- bzw. Dreiphotonenabsorption:

$$[B(x, r) + C(x, r)] = [X_0] \frac{a_{ext} \Delta t \sigma_2}{4 \Delta t^2} N_{hv}^2 \left( \frac{U(r, x)}{\pi r_x^2(x)} \right)^2 \quad (4.4.15)$$

$$[C(x, r)] = [X_0] \frac{5a_{ext} \Delta t \sigma_2 \Delta t \sigma_3}{36 \Delta t^3} N_{hv}^3 \left( \frac{U(r, x)}{\pi r_x^2(x)} \right)^3 \quad (4.4.16)$$

Gleichung 4.4.15 beschreibt die räumliche Verteilung der Moleküle nach der Zweiphotonenanregung mit  $m^2(t)$  plus der mittels des dritten Photons gebildeten Ionen. Im Grenzfall hoher Laserpulsenergien, wenn die Sättigungsbedingung<sup>c</sup>  $\sigma_3 \Phi(r, x, t) \Delta t = 1$  erfüllt ist, wird das Zwischenprodukt B unmittelbar zu C umgesetzt und Gleichung 4.4.15 beschreibt die Verteilung aller erzeugten Ionen. Im Fall kleiner Laserpulsenergien, wenn weder die Zweiphotonenanregung, noch der Ionisationsschritt gesättigt sind, sind beide Absorptionsvorgänge geschwindigkeitsbestimmend und die Ionenkonzentration wird mittels Gleichung 4.4.16 beschrieben. Es handelt sich um eine von  $\sigma_2$ ,  $\sigma_3$  und  $N_{hv}^3$  abhängige Ionenkonzentration.

Die Integration über  $2\pi r dr$  ergibt die Molekülverteilung  $[B(x)]$  bzw.  $[C(x)]$ , welche nur noch von der Ausbreitungsrichtung  $x$  abhängig ist. Die oben bereits genannten Normierungsbedingungen der Photonenflussdichte belegen die Unabhängigkeit von  $x$ , wenn es sich um Einphotonenprozesse handelt. Im Fall der Zweiphotonenabsorption zeigt das Integral eine  $x$ -Abhängigkeit in Form einer Lokalisierung um den Brennpunkt mit:

$$\begin{aligned} [B(x)] &= [X_0] \frac{a_{ext} \sigma_2}{4 \Delta t} N_{hv}^2 \int_0^\infty 2\pi r \left( \frac{U(r, x)}{\pi r_x^2(x)} \right)^2 dr \\ &= [X_0] \frac{a_{ext} \sigma_2}{4 \Delta t} N_{hv}^2 \frac{1}{\pi r_x^2(x)} \end{aligned} \quad (4.4.17)$$

$$\begin{aligned} [C(x)] &= [X_0] \frac{5a_{ext} \sigma_2 \sigma_3}{36 \Delta t} N_{hv}^3 \int_0^\infty 2\pi r \left( \frac{U(r, x)}{\pi r_x^2(x)} \right)^3 dr \\ &= [X_0] \frac{5a_{ext} \sigma_2 \sigma_3}{36 \Delta t} N_{hv}^3 \frac{4}{3\pi^2 r_x^4(x)} \end{aligned} \quad (4.4.18)$$

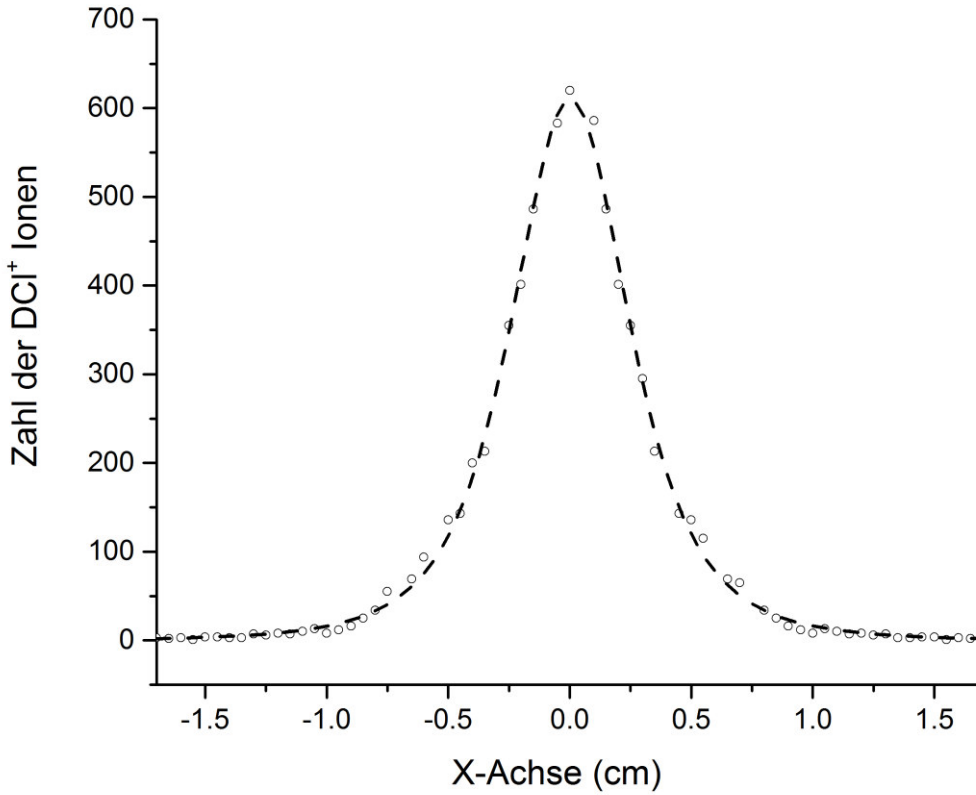
---

<sup>c</sup> Abnahme der Population des Zwischenzustandes B  $^1\Sigma^+$  auf  $1/e$ .

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Die Integration der Gleichungen  $\frac{1}{r_x^2(x)}$  und  $\frac{1}{r_x^4(x)}$  über  $dx$  ergibt die Faktoren  $\pi^2/\lambda$  bzw.  $\pi^2/(2r_0^2\lambda)$ . Durch Einsetzen der Faktoren in 4.4.17 und 4.4.18 werden die zu Beginn des Kapitels eingeführten Gleichungen 4.4.3 und 4.4.4 erhalten.

Eine theoretische Bestimmung von  $r_0$  und  $r_L$  ist über die Definition der Rayleighlänge von Gaußpulsen mit  $r_0 = \lambda f/d$  und  $r_L = \pi f r_0/d$  möglich, wobei  $d = 3.5 \text{ mm}$  der Durchmesser der Blendenöffnung,  $f = 30 \text{ cm}$  die Brennweite der Linse und  $\lambda$  die jeweilige Wellenlänge ist. Eine experimentelle Bestimmung von  $r_L$  ist mithilfe der Gleichung 4.4.18 möglich. Dabei ist zu bedenken, dass die Ionen keinen Dissoziationsimpuls aufweisen dürfen und zudem durch die Dreiphotonenabsorption beschrieben werden. Diese Bedingung ist für die Messung von  $\text{DCI}^+$ -Ionen bei kleinen Laserpulsenergien gegeben. Der Abstand der Fokuslinse wird dabei so optimiert, dass die Verteilung minimal ist. Der experimentelle Wert für  $r_L$  wird in der Abbildung 4.4.1 visualisiert. Die daraus resultierende Fokustaille  $r_0$  steht mit  $0.00165(2) \text{ cm}$  in guter Übereinstimmung zum theoretischen Wert von  $0.00200 \text{ cm}$ .



**Abb. 4.4.1:** Verteilung der  $\text{DCI}^+$ -Ionen entlang der Laserstrahlachse zur Bestimmung von  $r_L$ . Die Anpassung (gestrichelt) erfolgt mit Gleichung 4.4.18. Die Fokuslänge ist  $r_L = 4.5 \text{ mm}$ . Es handelt sich um einen (2+1)-REMPI Prozess mit  $V^1\Sigma^+$  ( $v'=19$ ) als Zwischenzustand. Gemessen wurde bei einer Wellenlänge von  $232.981 \text{ nm}$ . In radialer Richtung resultiert daraus  $r_0$  zu  $16.5 \text{ }\mu\text{m}$ .

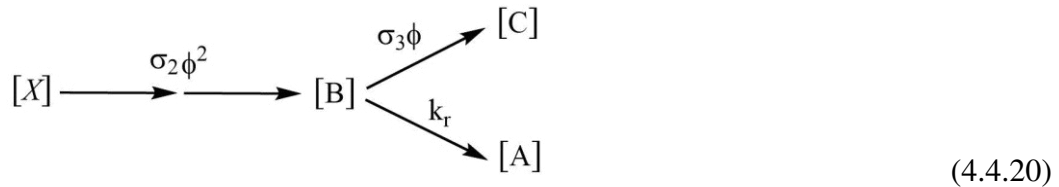
$N_I$ , mit  $I = \text{Cl}^+$ ,  $\text{D}^+$  oder  $\text{DCl}^+$  steht für die Menge eines Ionenfragments mit dem Anteil  $\gamma_{\text{Cl}^+}$ ,  $\gamma_{\text{D}^+}$  oder  $\gamma_{\text{DCl}^+}$  der Gesamtionenausbeute  $\gamma_I$ . Die Ionenanteile  $\gamma_{\text{Cl}^+, \text{D}^+, \text{DCl}^+}$  berücksichtigen damit nicht den Weg über den sie erzeugt werden. Ausschließlich  $\gamma_{\text{Cl}^-}$  beschreibt den Anteil eines Ionisationsweges, nämlich den des Ionenpaarkanals. Es gilt:

$$\gamma_I = \gamma_{\text{Cl}^+} + \gamma_{\text{D}^+} + \gamma_{\text{DCl}^+} = 1 \quad (4.4.19)$$

Bei der Vermessung der  $\text{Cl}^-$ -Ionen wird exklusiv  $N_{\text{Cl}^-}$  bestimmt. Die Berechnung von  $\gamma_{\text{Cl}^-}$  erfolgt aus dem Verhältnis  $N_{\text{Cl}^-}/N_I$ . Analog ist  $N_{\text{Cl}^-}/N_{\text{D}^+} = N_{\text{Cl}^-}/(N_I \gamma_{\text{D}^+})$  der Anteil des Ionenpaarkanals D-II an der Gesamtdeuteronenerzeugung D-I + D-II + D-III.

### 4.4.1 Einfluss der Lebensdauer des intermediären Zwischenzustandes $\text{B } ^1\Sigma^+$

Nachfolgend wird der Einfluss des radiativen Zerfalls des Zwischenzustandes  $\text{B } ^1\Sigma^+$  erläutert. Der fluoreszente Übergang erfolgt aufgrund der Auswahlregeln für Einphotonenübergänge nicht zurück in den Grundzustand  $\text{X } ^1\Sigma^+$ , sondern mit größerer Wahrscheinlichkeit in den repulsiven Zustand  $\text{A } ^1\Pi$ . Es handelt sich daher um eine irreversible Konsekutivreaktion 1. Ordnung. Die Reaktion lautet in vereinfachter Darstellung:



Der in Gleichung 4.4.4 eingeführte Faktor  $x_\tau$  beschreibt den Einfluss der Fluoreszenz ( $k_r$ ) bei der Erzeugung der Ionen  $N_I$ .  $x_\tau$  ist abhängig von der Laserpulsform und konvergiert mit zunehmender Laserpulsenergie gegen 1. D. h., dass der Reaktionsschritt von  $[B]$  zu  $[C]$  viel schneller abläuft als der konkurrierende Zerfall von  $[B]$  zu  $[A]$ . In diesem Fall ist  $\sigma_3 \Phi \gg k_r$  und  $\lim_{N_{hv} \rightarrow \infty} x_\tau = 1$ . Für kleine Laserpulsintensitäten verläuft  $x_\tau$  gegen einen in Abbildung 4.4.2 dargestellten Grenzwert. Dieser entspricht dem Verhältnis aus der Zahl der im Experiment erzeugten Ionen  $[C_{kr} = 1/\tau]$  zur Zahl theoretisch erzeugter Ionen  $[C_{kr} = 0]$  ohne Fluoreszenz vom Zwischenzustand  $\text{B } ^1\Sigma^+$  zum repulsiven Potential  $\text{A } ^1\Pi$ . Abbildung 4.4.2 zeigt zudem die Unterschiede bei der Verwendung einer Doppelsexponentialfunktion und einer Gaußfunktion für die Beschreibung des zeitlichen Verlaufs des Laserpulses. Die Datenpunkte werden aus einer numerischen Berechnung der Ionenzahlen ermittelt. Eine Abhandlung ist im

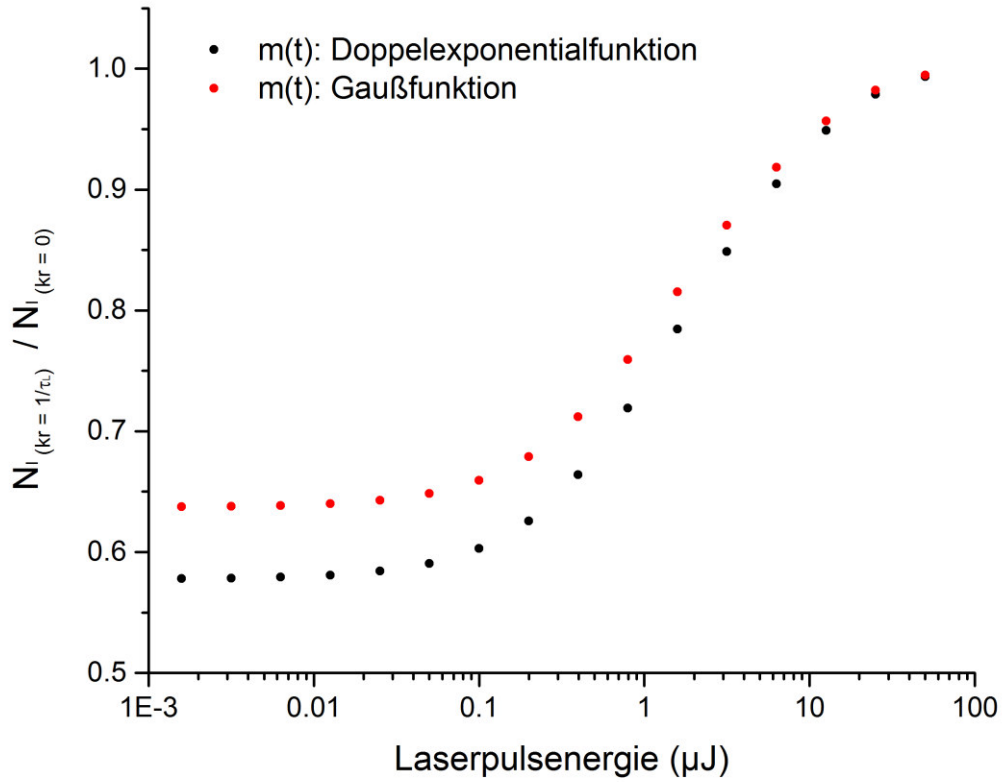
## 4 Ergebnisse und Diskussion

Anhang, in Kapitel 7.6 zu finden. Die explizite Beschreibung der Ionenkonzentrationen lautet dabei:

$$[C_{k_r=1/\tau}] = [X_0] \sigma_2 \sigma_3 \int \Phi e^{-\sigma_3 \int \Phi dt} e^{-k_r t} \int \Phi^2 e^{-\sigma_3 \int \Phi dt - \sigma_2 \int \Phi^2 dt} e^{k_r t} dt dt \quad (4.4.21)$$

$$[C_{k_r=0}] = [X_0] \sigma_2 \sigma_3 \int \Phi e^{-\sigma_3 \int \Phi dt} \int \Phi^2 e^{-\sigma_3 \int \Phi dt - \sigma_2 \int \Phi^2 dt} dt dt \quad (4.4.22)$$

Der Faktor  $x_\tau$  ist für die Ermittlung des Zweiphotonenabsorptionsquerschnittes daher nicht von Bedeutung. Für die Ermittlung des Dreiphotonenabsorptionsquerschnittes trägt der Faktor  $x_\tau$  den einheitenlosen Wert 0.578 unter der Annahme, dass der Laserpuls zeitlich eine Doppelexponentialform besitzt und einen Wert von 0.6374 für die Gaußverteilung.



**Abb. 4.4.2:** Darstellung des Faktors  $x_\tau$  in Abhängigkeit der Laserpulsenergie und der Vergleich des Einflusses des zeitlichen Profils des Laserpulses auf die Ionenausbeute. Die Grenzwerte für die Doppelexponentialfunktion und die Gaußfunktion sind 0.5780 bzw. 0.6374.

### 4.4.2 Einzel- und Multimolekülmessung

Es wird im Folgenden eine Methode zur Qualitätssicherung der Messsignale vorgestellt, die speziell für die Messung mehrerer gleichzeitig erzeugter Ionen herangezogen wird. Die Detektion der Ionen erfolgt bei den Messungen der Absorptionsquerschnitte gleichzeitig auf zwei Arten. Die erste Methode ist die unter Kapitel 3.2.4 beschriebene (*sic*)-Methode, bei der ein Ionenimpuls nach der Signalverstärkung durch die Mikrokanalplatten auf der Delay-Line Anode registriert wird. Die Zuordnung der vier Spannungssignale (je an den Enden der zwei Delay-Lines) und die daraus resultierende Bestimmung des Auftreffortes ist mathematisch eindeutig, wenn die Zahl der erzeugten Ionen pro Laserschuss nicht größer wird als eins. Dieser Grenzwert wird je nach Anregungswahrscheinlichkeit des Übergangszustandes bei unterschiedlichen Laserpulsenergien erreicht. Um eine größere Zahl erzeugter Ionen darüber hinaus zu bestimmen, wird parallel als zweite Methode die Summe der Spannungssignale registriert. Ein parallel geschaltetes Oszilloskop (LeCroy, WaveRunner, 64XI) berechnet aus den Intensitäten der vier Signale über alle Laserschüsse die zu jedem Fragment gehörende Gesamtintensität. Mithilfe der gemittelten Intensität, die bei der (*sic*)-Messung eines einzelnen Ions pro Laserschuss erhalten wird (Signal eines Ions), kann aus der parallel gemessenen Gesamtintensität durch Division mit der gemittelten Intensität eines Ions die Zahl der erzeugten Ionen auch bei hohen Laserpulsenergien berechnet werden.

Eine weitere Ionenzahl-Berechnungsmethode erfolgt durch den Vergleich der via (*sic*)-Methode detektierten Zahl der Ionen und der Gesamtintensität der Messung bei kleinen Laserpulsenergien. In diesem Fall wird die Gesamtintensität segmentiert und jedem durch die (*sic*)-Methode gezählten Ion zugeordnet. Die auf beiden Wegen bestimmten mittleren Ein-Ion-Signale sollten dabei übereinstimmen, was aber nicht zwingend der Fall sein muss. Für den Fall, dass viele Stör- und Hintergrundsignale auf den Delay-Lines erscheinen, ändert sich die Zahl der Ionen, die durch die in Kap. 3.2.4 beschriebenen Routine verifiziert werden nicht, wohingegen die Gesamtintensität filterfrei als Summe aller Signale anwächst. Prinzipiell kann deshalb die Gesamtintensität größer sein als die Summe der Ein-Ion-Signale. Eine Übereinstimmung der Ein-Ion-Signale beider Messmethoden wird daher als Qualitätsmerkmal ausreichend geringer Stör- und Hintergrundsignale und korrekt gewählter Routineparameter verwendet.

### 4.4.3 Moleküldichte des Analysegas im Anregungsvolumen

Die Bestimmung der Moleküldichte  $[X_0]$  des DCI-Analysegas im Bereich des Anregungsvolumens ist für die Ermittlung der Absorptionsquerschnitte erforderlich. Die aus der Molekularstrahldüse über die Halbkugel expandierenden Moleküle werden nach Gleichung 3.2.5 proportional zu  $\cos^4(\theta)$  über den Winkel  $\theta$  verteilt. Die Integration über das Halbkugelschalenvolumen der Gleichungen 3.2.6 und 3.2.7 ergibt die Moleküldichte im Laserfokus pro Molekulpuls.

$$[X_0(L)] = \frac{5 \langle dN_M/dt \rangle}{f (2\pi v \Delta p L^2 + \frac{\pi}{6} v^3 \Delta p^3)} \quad (4.4.23)$$

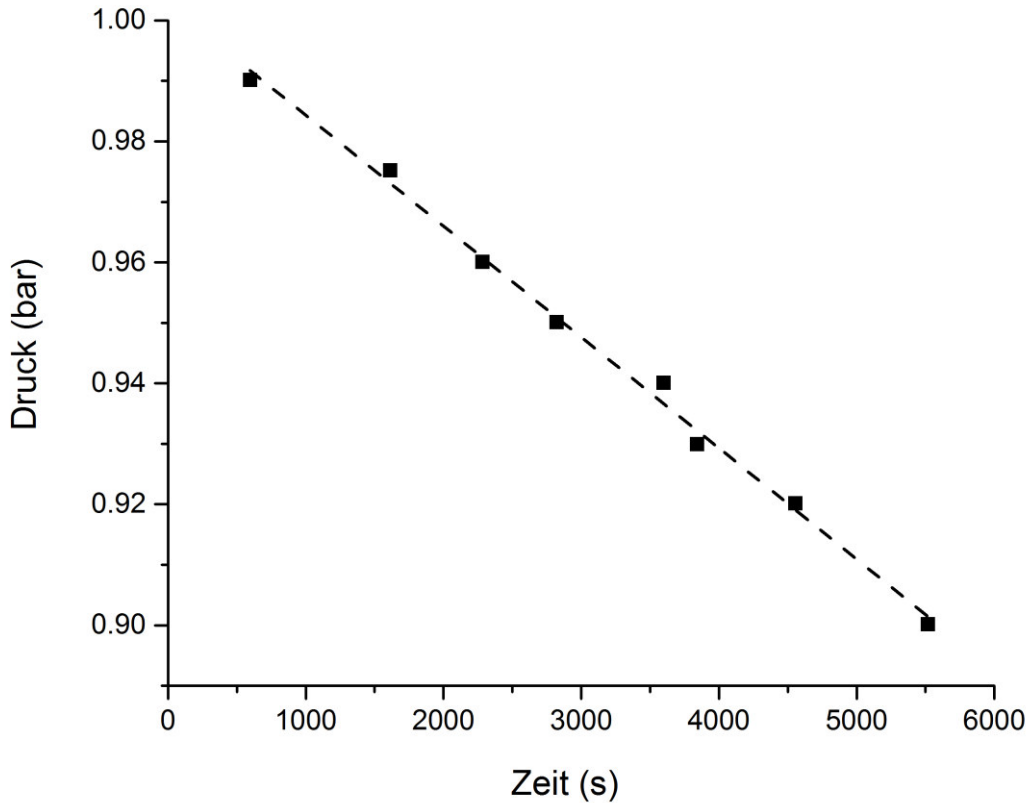
Der Faktor  $\langle dN_M/dt \rangle = 1.95 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$  beschreibt die Zahl der Moleküle, die pro Sekunde die Düse verlassen. Die mittlere Molekulpulslänge beträgt  $\Delta p = 173 \text{ } \mu\text{s}$  bei einer Öffnungszeit von  $220 \text{ } \mu\text{s}$ . Der Abstand zum Anregungsvolumen beträgt  $L = 10 \text{ cm}$ , die Wiederholfrequenz ist  $f = 10 \text{ Hz}$  und die mittlere Molekülgeschwindigkeit beträgt  $v = 260 \text{ m/s}$ . Die Zahl der Moleküle, die pro Sekunde aus der Düse in das Vakuum von  $10^{-6} \text{ mbar}$  expandieren, wird mithilfe einer Langzeitmessung ermittelt. Dabei wird die Abnahme des Drucks in einem Stahlzylinder bekannten Volumens von  $43.4 \text{ cm}^3$  über die Zeit gemessen. Der Druck im Stahlzylinder entspricht etwa dem im Experiment eingestellten Arbeitsvordruck von  $1.1 \text{ bar}$ , bzw.  $0.1 \text{ bar}$  Überdruck. Abbildung 4.4.2 zeigt die Abnahme des Drucks über die Zeit. Der in diesem Intervall annähernd lineare Verlauf nimmt pro Sekunde um  $-1.835 \text{ Pa}$  ab. Mithilfe der Loschmidt-Konstanten  $n_0$ , dem Zylindervolumen  $V = 43.4 \text{ cm}^3$  und der Umgebungstemperatur  $T = 300 \text{ K}$  kann die Zahl der Moleküle über die Gleichung

$$\langle dN_{DCI}/dt \rangle = -\frac{dP}{dt} \cdot V = -\frac{dP}{dt} n_0 \frac{T_0}{T p_0} V = 1.95 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1} \quad (4.4.24)$$

berechnet werden. Die Loschmidt-Konstante entspricht im CGS-Einheitensystem  $2.6868 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  mit der Standardtemperatur  $T_0$  von  $273.15 \text{ K}$  und dem Standarddruck  $p_0$  von  $1.01325 \text{ bar}$ . Durch Einsetzen in Gleichung 4.4.23 ergibt sich die Moleküldichte  $[X_0]$  zu

$$[X_0] = \frac{5 \langle dN_{DCI}/dt \rangle}{f (2\pi v \Delta p L^2 + \frac{\pi}{6} v^3 \Delta p^3)} = 3.39 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}. \quad (4.4.25)$$

Bei den betrachteten Anregungsmechanismen handelt es sich um Anregungsübergänge des Q-Zweigs ohne Gesamtdrehimpuls. Der in Kapitel 3.2.1 beschriebene Anteil für Grundzustandsmoleküle  $X^1\Sigma^+, v'' = 0, J'' = 0$  mit einer Rotationstemperatur von  $(32 \pm 7) \text{ K}$  ist  $0.41 \pm 0.08$ .



**Abb. 4.4.3:** Molekülfluss aus einem  $43.4 \text{ cm}^3$  kleinen Stahlzylindervolumen durch die Molekularstrahldüse ins Vakuum, gemessen über eine Zeitspanne von 6000 s. Die Steigung entspricht  $(-1.835 \pm 0.05) \cdot 10^{-5} \text{ bar/s}$ . Die Öffnungszeit der Düse beträgt  $220 \mu\text{s}$ .

Die Dichte der Ausgangsmoleküle im Bereich des Anregungsvolumens ist damit:

$$[X_0(J'' = 0)] = 0.41 [X_0] = 1.39 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3} \quad (4.4.26)$$

Die Molekülkonzentrationen des Analysegasgemisches der Isotopologe DCl und HCl sind über das Konzentrationsverhältnis aus Kapitel 4.2 mit 1 : 6.15 vermessen. Die Berücksichtigung der Anteile der H-Isotope, sowie der natürlichen Cl-Isotope führt zu den Moleküldichten

$$[X_0(J'' = 0), H^{35}\text{Cl}] = 0.86 \cdot 0.76 \cdot 0.41 [X_0] = 9.1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3} \quad (4.4.27)$$

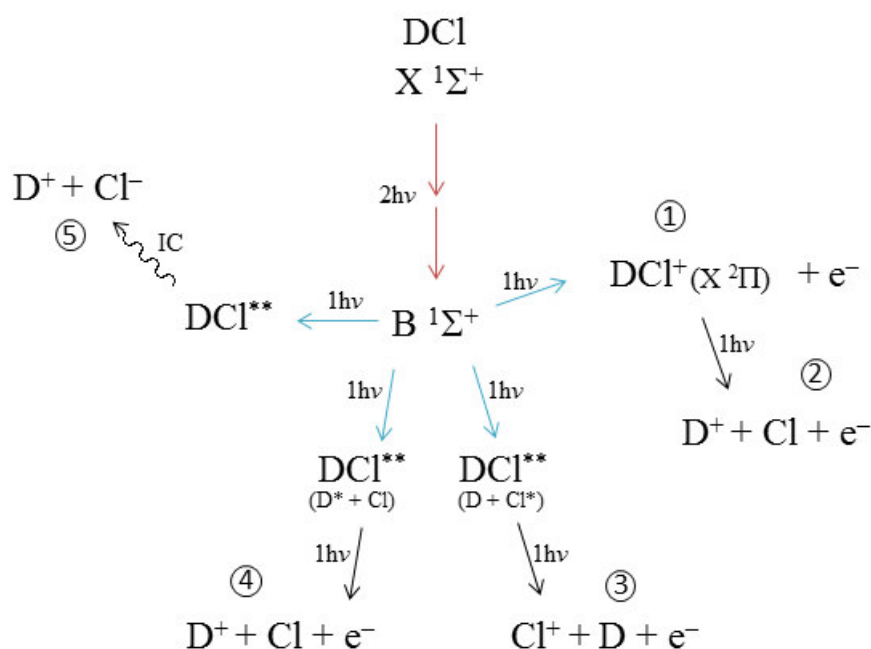
$$[X_0(J'' = 0), D^{35}\text{Cl}] = 0.14 \cdot 0.76 \cdot 0.41 [X_0] = 1.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3} \quad (4.4.28)$$

Die Messabweichung liegt aufgrund der Temperaturinhomogenität des Molekularstrahls und der Abweichung des Molekülflusses bei rund 20 %.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.4.4 Ergebnisse und Diskussion der Zwei- und Dreiphotonenabsorption an DCl und HCl

Die REMPI-Messungen im Wellenlängenbereich von 232.7 nm bis 244.5 nm umfassen die Dissoziations- und Ionisationsvorgänge der im Analysegas vorliegenden Isotopologe  $D^{35/37}Cl$  und  $H^{35/37}Cl$ . Die gemessenen zweiphotonenangeregten Übergänge des DCl (HCl) Moleküls sind  $V\ ^1\Sigma^+, v' = 14 - 19\ (11 - 12) \leftarrow\leftarrow X\ ^1\Sigma^+, v' = 0$  und  $E\ ^1\Sigma^+, v' = 0\ (0) \leftarrow\leftarrow X\ ^1\Sigma^+, v' = 0$ . Die bei der Ionisation entstehenden Fragmente sind  $D^+, H^+, {}^{35}Cl^+, {}^{37}Cl^+, {}^{35}Cl^-, {}^{37}Cl^-$  und die Muttermoleküle  $D^{35}Cl^+, D^{37}Cl^+, H^{35}Cl^+$  und  $H^{37}Cl^+$ . Die natürlichen Cl-Isotopenpaare sind in ihrer  $2h\nu$ -Anregungsenergie etwa  $4\text{ cm}^{-1}$  aufgespalten<sup>23,35</sup> und können spektroskopisch getrennt werden. Es werden in diesem Kapitel alle Ionen der leichteren  ${}^{35}Cl$ -Spezies betrachtet. Zudem wird das Augenmerk in diesem Kapitel auf das DCl-Molekül gelegt. Spektroskopische Messungen zum HCl-Molekül bezüglich der Multiphotonenionisation und Dissoziation wurden von M. Poretsky veröffentlicht und dienen dem Vergleich der Isotopologe.<sup>11,51</sup> Die möglichen Zerfallsmechanismen des DCl-Moleküls sind in Abb. 4.4.4 dargestellt.



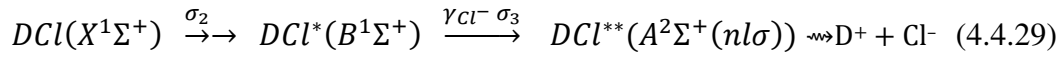
**Abb. 4.4.4:** Reaktionsschema der (2+1)-REMPI an DCl. Aus dem angeregten Zustand  $B\ ^1\Sigma^+$  erfolgen konkurrierende, durch die Absorption des dritten Photons eingeleitete Mechanismen (blaue Pfeile). Die Summe der nach drei absorbierten Photonen erzeugten Moleküle definiert  $\sigma_3$ .

Der besondere Reaktionsweg (5) (s. Abb. 4.4.4), der die Bildung des Ionenpaares beschreibt, benötigt zum einen genau drei Photonen und zum anderen wird die Messung der Chloranionen nicht durch andere Reaktionswege überlagert. Im Vergleich dazu stehen im

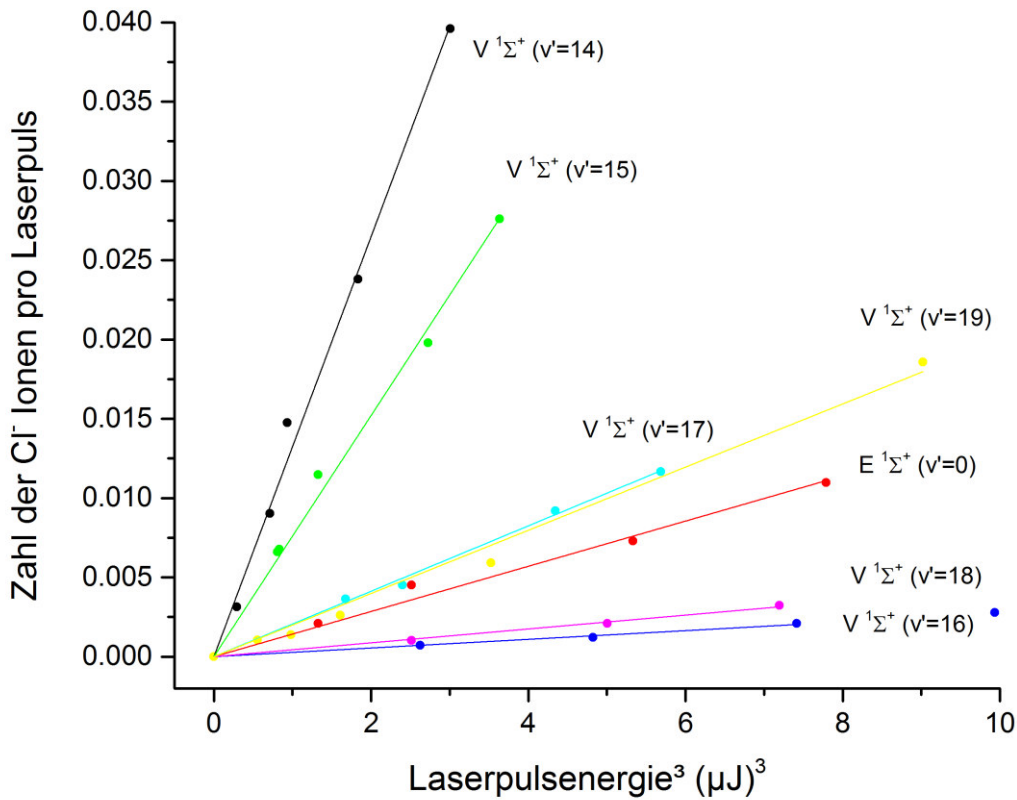


## 4 Ergebnisse und Diskussion

Reaktionsweg (3) bei der Absorption des vierten Photons mehrere repulsive Potentiale in Konkurrenz, sodass die Überlagerung der Reaktionswege zu überlappenden Dissoziationsgeschwindigkeitsverteilungen führt. Die Produktausbeute der Chloranionen über Reaktionsweg (5) eignet sich deshalb hervorragend, um den angeregten Zustand B  $^1\Sigma^+$  bezüglich seiner Photoabsorptionseigenschaften zu untersuchen.



Die Zahl aller angeregten Moleküle in Zustand B  $^1\Sigma^+$  gibt die Wahrscheinlichkeit der Zweiphotonenabsorption aus  $DCl(X^1\Sigma^+)$  in Form von  $\sigma_2$  (rote Pfeile in Abb. 4.4.4). Dieser Absorptionsquerschnitt kann durch eine intensitätsabhängige Messung aller positiven Ionen bestimmt werden. Die Zahl der angeregten Moleküle  $DCl^{**}$  aus den Reaktionswegen (3), (4) und (5) plus der Zahl der Muttermolekülonen aus Reaktionsweg (1) gibt die Wahrscheinlichkeit der Einphotonabsorption aus  $DCl^*(B^1\Sigma^+)$  in Form von  $\sigma_3$  (blaue Pfeile in Abb. 4.4.4).

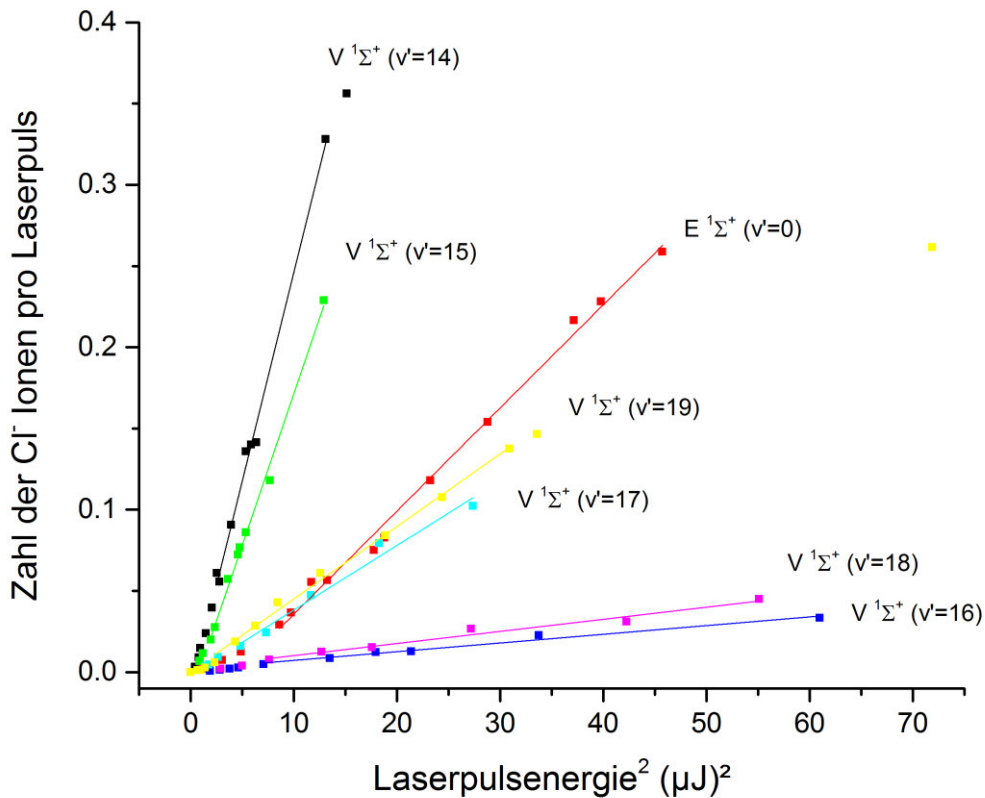


**Abb 4.4.5:** Kubischer Zusammenhang zwischen der Zahl der pro Laserpuls detektierten  $Cl^-$ -Ionen und der Laserpulsenergie  $P_L$  für das DCl-Molekül bei kleinen Laserpulsenergien. Die Steigung der linearen Anpassungsfunktion entspricht dem Vorfaktor der Gleichung 4.4.4, der die Absorptionsquerschnitte  $\sigma_2$  und  $\sigma_3$  enthält.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Diese spezielle Auswahl verschiedener Zwischenzustände ist nicht ohne Weiteres messbar, wohl aber der Anteil ( $\gamma_{Cl^-}$ ) von  $DCl^*(B^1\Sigma^+)$ , der in den superangeregten Zustand  $DCl^{**}(A^2\Sigma^+(nl\sigma))$  promoviert und anschließend als Ionenpaar festgestellt wird. In Abhängigkeit der Laserpulsenergie werden daher zunächst die Anregungswahrscheinlichkeiten  $\gamma_{Cl^- \sigma_2}$  und  $\gamma_{Cl^- \sigma_2 \sigma_3}$  bestimmt und aus ihnen  $\sigma_3$  ermittelt. Anschließend erfolgt die Bestimmung von  $\sigma_2$  und die Berechnung von  $\gamma_{Cl^-}$ . Die auf diesen Wegen erlangten Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

Den Anfang der Ergebnispräsentation bilden die aus dem Ionenpaarkanal des DCl Moleküls stammenden ionischen Fragmente  $Cl^-$ . In der Abbildung 4.4.5 wird die Zahl der  $Cl^-$ -Ionen gegen die dritte Potenz der Laserpulsenergie aufgetragen. Im diesem Bereich kleiner Laserpulsenergien ist der Zuwachs linear zur kubischen Laserpulsenergie und flacht zu höheren Energien ab. Die Erzeugung der Chloranionen ist damit wie bereits in Kapitel 4.3.4 statuiert ein Dreiphotonenprozess.



**Abb. 4.4.6:** Quadratischer Zusammenhang zwischen der Zahl der pro Laserpuls detektierten  $Cl^-$  Ionen und der Laserpulsenergie  $P_L$  für das DCl Molekül. Die Steigung der linearen Anpassungsfunktion entspricht dem Absorptionsquerschnitt enthaltenden Vorfaktor der Gleichung 4.4.3.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Die Abbildung zeigt in Form der Steigungen den mit  $\gamma_{Cl^-}$  anteiligen und über Gleichung 4.4.4 gegebenen Dreiphotonenabsorptionsquerschnitt  $\sigma_2\sigma_3$ . Dieser wird als Produkt der Zweiphotonenabsorption  $\sigma_2$  und der anschließenden Einphotonabsorption  $\sigma_3$  beschrieben. Die größte Produktausbeute in der Ionenpaarbildung wird über den Zwischenzustand  $V\ ^1\Sigma^+, v' = 14$  ( $\equiv V(14)$ ) erhalten, wohingegen die Anregungen über die Übergänge  $V(18)$  und speziell  $V(16)$  die geringste Ionenpaarbildung aufweisen. Das Ergebnis beschreibt die Wahrscheinlichkeit der Zweiphotonenabsorption des  $D^{35}Cl$ -Grundzustands  $X\ ^1\Sigma^+, v''=0, J''=0$  multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit der Einphotonabsorption des angeregten Zustands  $B\ ^1\Sigma^+, v', J'=0$  und multipliziert mit dem Anteil  $\gamma_{Cl^-}$ , der besagt, welcher Anteil der Einphotonabsorption zur Bildung des Ionenpaares  $D^+$  und  $Cl^-$  führt.

**Tab. 4.4.1:** Ergebnisse der (2+1)-REMPI von DCl unter Bildung des Ionenpaares  $D^+ + Cl^-$ . Berechnung des Absorptionsquerschnitts des dritten Photons. Der Fehler entspricht der Abweichung der linearen Anpassung.

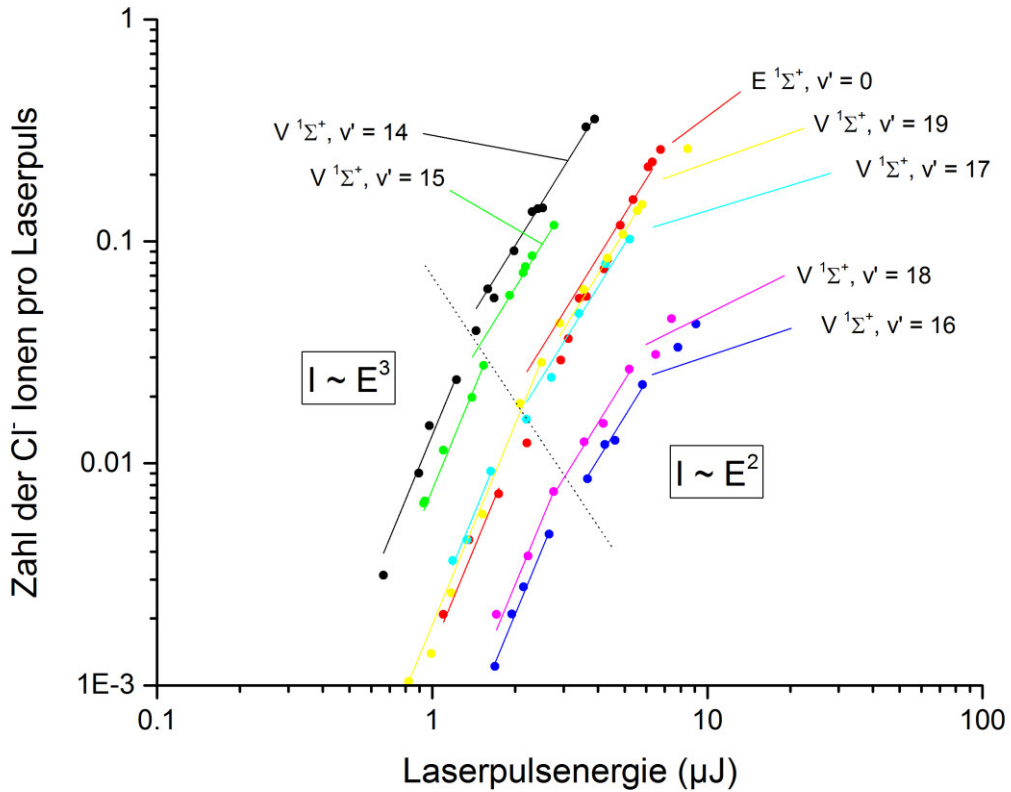
Zwischenzustand	$\gamma_{Cl^-} \sigma_2 \sigma_3 \left[ \frac{cm^6 s}{Photonen^3} \right]$	$\gamma_{Cl^-} \sigma_2 \left[ \frac{cm^4 s}{Photonen^2} \right]$	$\sigma_3 \left[ \frac{cm^2}{Photonen} \right]$
$V\ ^1\Sigma^+ v' = 14$	$(9,80 \pm 0.23) \cdot 10^{-68}$	$(5,73 \pm 0.20) \cdot 10^{-51}$	$(1,71 \pm 0.07) \cdot 10^{-17}$
$E\ ^1\Sigma^+ v' = 0$	$(1,06 \pm 0.04) \cdot 10^{-68}$	$(1,42 \pm 0.03) \cdot 10^{-51}$	$(0,75 \pm 0.03) \cdot 10^{-17}$
$V\ ^1\Sigma^+ v' = 15$	$(5,70 \pm 0.12) \cdot 10^{-68}$	$(4,18 \pm 0.12) \cdot 10^{-51}$	$(1,36 \pm 0.05) \cdot 10^{-17}$
$V\ ^1\Sigma^+ v' = 16$	$(2,07 \pm 0.06) \cdot 10^{-69}$	$(1,21 \pm 0.08) \cdot 10^{-52}$	$(1,72 \pm 0.12) \cdot 10^{-17}$
$V\ ^1\Sigma^+ v' = 17$	$(1,57 \pm 0.06) \cdot 10^{-68}$	$(8,99 \pm 0.76) \cdot 10^{-52}$	$(1,74 \pm 0.16) \cdot 10^{-17}$
$V\ ^1\Sigma^+ v' = 18$	$(2,84 \pm 0.08) \cdot 10^{-69}$	$(1,69 \pm 0.14) \cdot 10^{-52}$	$(1,68 \pm 0.15) \cdot 10^{-17}$
$V\ ^1\Sigma^+ v' = 19$	$(1,55 \pm 0.05) \cdot 10^{-68}$	$(1,02 \pm 0.03) \cdot 10^{-51}$	$(1,52 \pm 0.07) \cdot 10^{-17}$

Im Bereich größerer Laserpulsenergien verlassen die Datenpunkte den Bereich des kubischen Zuwachses, und das sich bildende Intermediat, der resonante Zweiphotonenzustand  $B\ ^1\Sigma^+$ , wird unmittelbar abgebaut. Die Produktbildung ist daher durch die Zweiphotonenabsorption begrenzt und nimmt quadratisch mit der Laserpulsenergie zu. Abbildung 4.4.6 zeigt die  $Cl^-$ -Ionenzahlen in Abhängigkeit der quadrierten Laserpulsenergie. Wie auch in Abb. 4.4.5 besitzen die Ionisationspfade über die Zustände  $V(14)$  und  $V(15)$  die größte Produktausbeute und  $V(18)$  und  $V(16)$  die kleinste. Der größte Unterschied ist für den Verlauf des Zwischenzustands  $E(0)$  zu beobachten, der die linearen Verläufe von  $V(17)$  und  $V(19)$  kreuzt und sich durch eine vergleichsweise große Ionenausbeute kennzeichnet. Die Steigung der

## 4 Ergebnisse und Diskussion

linearen Bereiche ist nach Gleichung 4.4.3 je proportional zum Anteil  $\gamma_{Cl^-}$  des Reaktionswegs und zum geschwindigkeitsbestimmenden Absorptionsschritt  $\sigma_2$ .

Der Quotient dieser Messergebnisse von  $\gamma_{Cl^-}\sigma_2\sigma_3$  und  $\gamma_{Cl^-}\sigma_2$  ermöglicht eine direkte Bestimmung von  $\sigma_3$ , dem Absorptionsquerschnitt des dritten Photons. Er ist gleichsam der Quotient der Vorfaktoren der Gleichungen 4.4.3 und 4.4.4, aufgelöst nach  $\sigma_3$ .



**Abb. 4.4.7:** Doppelt logarithmische Auftragung der Zahl der Cl⁻-Ionen gegen die Laserpulsenergie aus der (2+1)-REMPI von DCl. Linksseitig sind die Datenpunkte mit  $I = a E^3$ , rechtsseitig mit  $I = b E^2$  angepasst.

Der Parameter  $\sigma_3$  lässt sich dementsprechend mithilfe des Schnittpunkts (SP) der Funktionen  $I = a E^3$  und  $I = b E^2$  beschreiben, wie sie in Abbildung 4.4.7 dargestellt sind.

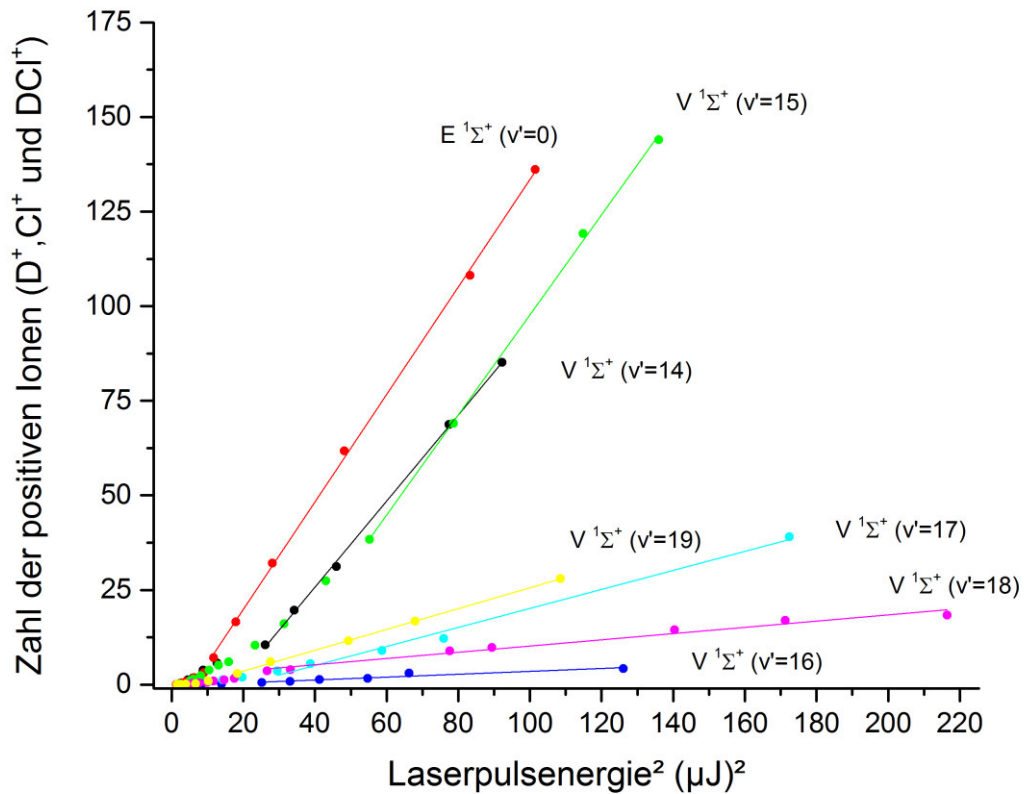
$$\sigma_3 = \frac{27 \pi r_0^2}{10 SP x_\tau} \left( \frac{hc}{\lambda} \right) \quad (4.4.30)$$

Die gepunktete Linie kennzeichnet ansatzweise den Übergang vom kubischen zum quadratischen Verlauf der Produktausbeute. Der Schnittpunkt der roten Anpassungsfunktionen via  $E(0)$  liegt im Vergleich zu den Schnittpunkten der anderen Übergänge bei

## 4 Ergebnisse und Diskussion

höheren Laserpulsenergien (rechtsverschoben) und bedeutet nach Gleichung 4.4.30 ein kleineres  $\sigma_3$ . Der in Klammern aufgeführte Faktor berücksichtigt die Umrechnung von  $N_{\text{hv}}$  zu E, d. h. von der Zahl der Photonen zur Laserpulsenergie.

Die Bestimmung des Absorptionsquerschnitts  $\sigma_3$  ist vorteilhafterweise unabhängig von der Ausgangskonzentration  $[X_0]$  und über  $x_t$  nur geringfügig von die Pulsform und –breite beeinflusst. Der Fehler minimiert sich damit vor allem auf die Messgenauigkeit der Laserpulsenergien, der Detektionseffizienz und der Fokalvolumenbeschreibung zu einem Wert von etwa 10 %.



**Abb 4.4.8:** Quadratischer Zusammenhang zwischen der Zahl der pro Laserschuss detektierten positiven Ionen und der Laserpulsenergie  $P_L$  für das DCI-Molekül. Die Steigung der linearen Anpassungsfunktion entspricht dem den Absorptionsquerschnitt  $\sigma_2$  enthaltenden Vorfaktor der Gleichung 4.4.3.

Für die Beschreibung des Zweiphotonenabsorptionsschrittes ist es notwendig, alle Ionisations- und Dissoziationsprodukte, die nach der Zweiphotonenabsorption durch die Aufnahme weiterer Photonen erzeugt werden, zu berücksichtigen. Daher wird für die Ermittlung von  $\sigma_2$  die Summe aller positiven Ionen  $D^+$ ,  $Cl^+$  und  $DCI^+$  gebildet und deren

## 4 Ergebnisse und Diskussion

quadratische Abhängigkeit von der Laserpulsenergie betrachtet. Abbildung 4.4.8 zeigt die Zahl aller gemessenen positiven Ionen in Abhängigkeit der quadrierten Laserpulsenergie und die linearen Anpassungsfunktionen. Die größten Ionenzahlen sind nach der Anregung über den Zwischenzustand E(0) vorzufinden. Ebenso intensiv zeichnen sich die Übergänge V(14) und V(15) im Spektrum ab, wohingegen die Ionenausbeute über die Zustände V(18) und vor allem V(16) sehr klein ausfällt. Der Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt  $\sigma_2$  wird durch Anpassen der Gleichung 4.4.3 aus der Steigung erhalten. Zusammen mit dem Quotienten  $\sigma_3$  und dem Produkt der Absorptionsquerschnitte sind die Ergebnisse in Tabelle 4.4.2 zusammengefasst.

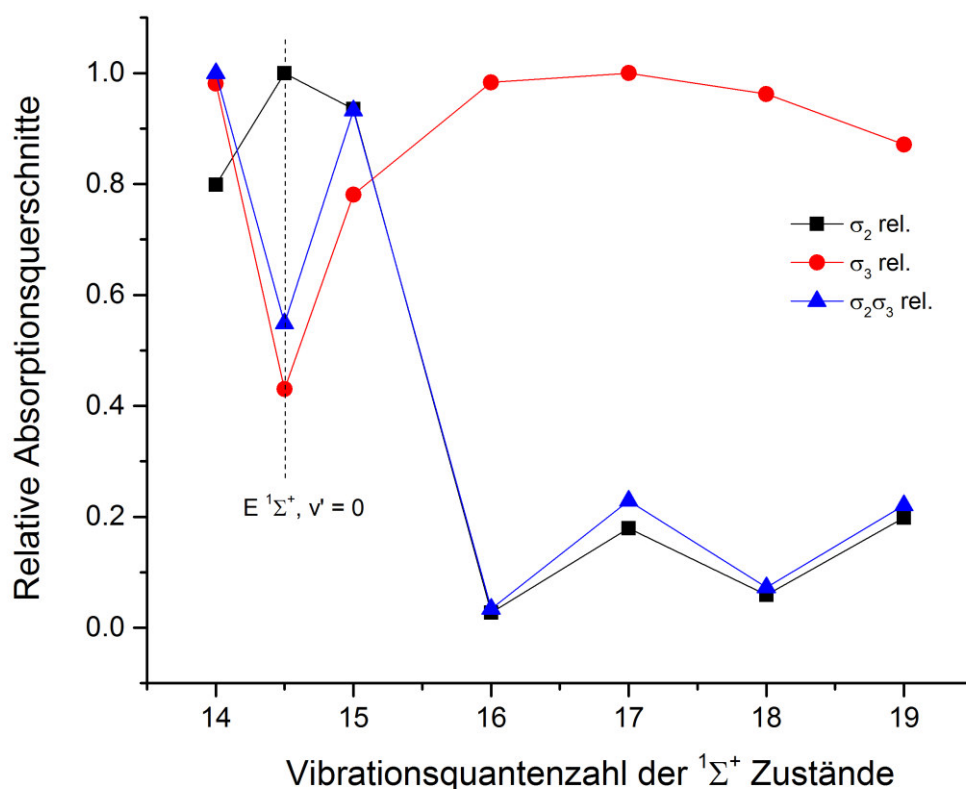
**Tab. 4.4.2:** Absorptionsquerschnitte von DCl.  $\sigma_2$ : Zweiphotonenabsorption aus dem Grundzustand  $X^1\Sigma^+$ ,  $\sigma_3$ : Einphotonabsorption aus dem angeregten Zustand  $B^1\Sigma^+$  und  $\sigma_2\sigma_3$ : Dreiphotonenabsorption aus dem Grundzustand über  $B^1\Sigma^+$ . Der Fehler entspricht der Abweichung der linearen Anpassung.

Zwischenzustand	$\sigma_2 \left[ \frac{cm^4s}{Photonen^2} \right]$	$\sigma_3 \left[ \frac{cm^2}{Photonen} \right]$	$\sigma_2\sigma_3 \left[ \frac{cm^6s}{Photonen^3} \right]$
V $^1\Sigma^+$ v'=14	$(2,53 \pm 0.04) \cdot 10^{-49}$	$(1,71 \pm 0.07) \cdot 10^{-17}$	$(4,32 \pm 0.34) \cdot 10^{-66}$
E $^1\Sigma^+$ v'=0	$(3,17 \pm 0.04) \cdot 10^{-49}$	$(0,75 \pm 0.03) \cdot 10^{-17}$	$(2,38 \pm 0.31) \cdot 10^{-66}$
V $^1\Sigma^+$ v'=15	$(2,96 \pm 0.23) \cdot 10^{-49}$	$(1,36 \pm 0.05) \cdot 10^{-17}$	$(4,03 \pm 0.63) \cdot 10^{-66}$
V $^1\Sigma^+$ v'=16	$(8,56 \pm 1.24) \cdot 10^{-51}$	$(1,72 \pm 0.12) \cdot 10^{-17}$	$(1,47 \pm 0.27) \cdot 10^{-67}$
V $^1\Sigma^+$ v'=17	$(5,67 \pm 0.44) \cdot 10^{-50}$	$(1,74 \pm 0.16) \cdot 10^{-17}$	$(9,87 \pm 0.11) \cdot 10^{-67}$
V $^1\Sigma^+$ v'=18	$(1,87 \pm 0.10) \cdot 10^{-50}$	$(1,68 \pm 0.15) \cdot 10^{-17}$	$(3,14 \pm 0.28) \cdot 10^{-67}$
V $^1\Sigma^+$ v'=19	$(6,29 \pm 0.07) \cdot 10^{-50}$	$(1,52 \pm 0.07) \cdot 10^{-17}$	$(9,56 \pm 0.08) \cdot 10^{-67}$

Mit der größten Wahrscheinlichkeit erfolgt die Anregung durch die Zweiphotonenabsorption in den Zustand E  $^1\Sigma^+$ , v'=0. Der analog zu erwartende große Anteil der Ionenpaarbildung fällt hingegen vergleichsweise klein aus und bildet damit einen Kontrast zur Zwei- und Dreiphotonenabsorption über die Ionenpaarzustände V  $^1\Sigma^+$ , v' = 14 – 19. Diese Auffälligkeit zeigt sich als Minimum von  $\sigma_3$  in Tabelle 4.4.2 und wird ebenfalls in Abbildung 4.4.9 in Form des kleinen relativen Absorptionsquerschnittes des dritten Photons ersichtlich. Generell zeigt der relative Verlauf der Zweiphotonenabsorption Ähnlichkeit zum Verlauf der Dreiphotonenabsorption, mit Ausnahme des Übergangs via E  $^1\Sigma^+$ , v'=0. Der Absorptionsquerschnitt des dritten Photons ist mit einer Größenordnung von  $10^{-17} cm^2$  für die Einphotonabsorption sehr groß und liegt vergleichsweise im Bereich der Einphotonabsorption

für die photosensitiven Moleküle ClO, O<sub>3</sub> oder NO<sub>3</sub>.<sup>86</sup> Auch der Einphoton-absorptionsquerschnitt von HCl und DCl des Übergangs  $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$  ist in der Größenordnung  $10^{-18} \text{ cm}^2$  vorzufinden.<sup>87-97</sup> Ermöglicht wird die Größe des Absorptionsquerschnitts des dritten Photons durch die Vielzahl der superangeregten Zustände, die zu den diversen ionischen Fragmenten führen, wie sie in Kap. 4.3 diskutiert sind.

Eine Analyse über den Zwischenzustand  $V^1\Sigma^+, v'=13$  ist aufgrund der sehr geringen Ionen- ausbeute nicht möglich. Dies ist zum einen damit begründet, dass das  $V(13)$ -Potential nur etwa  $30 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb des diabatischen  $E^1\Sigma^+$ -Morsepotentialminimums liegt und mit großer Wahrscheinlichkeit durch das  $B^1\Sigma^+$ -Barrierepotential zu einer kleinen Aufenthalts- wahrscheinlichkeit bei kleinen Kernabständen korrespondiert. Zum anderen unterschreitet die Dreiphotonenenergie via  $V(13)$  die in Abbildung 4.3.9 abgebildeten Potentiale  $^4\Pi$ ,  $(3d'$  und höher), womit die Zahl der erreichbaren superangeregten Potentiale vergleichsweise klein bleibt und damit auch die Absorptionswahrscheinlichkeit des dritten Photons erniedrigt ist.

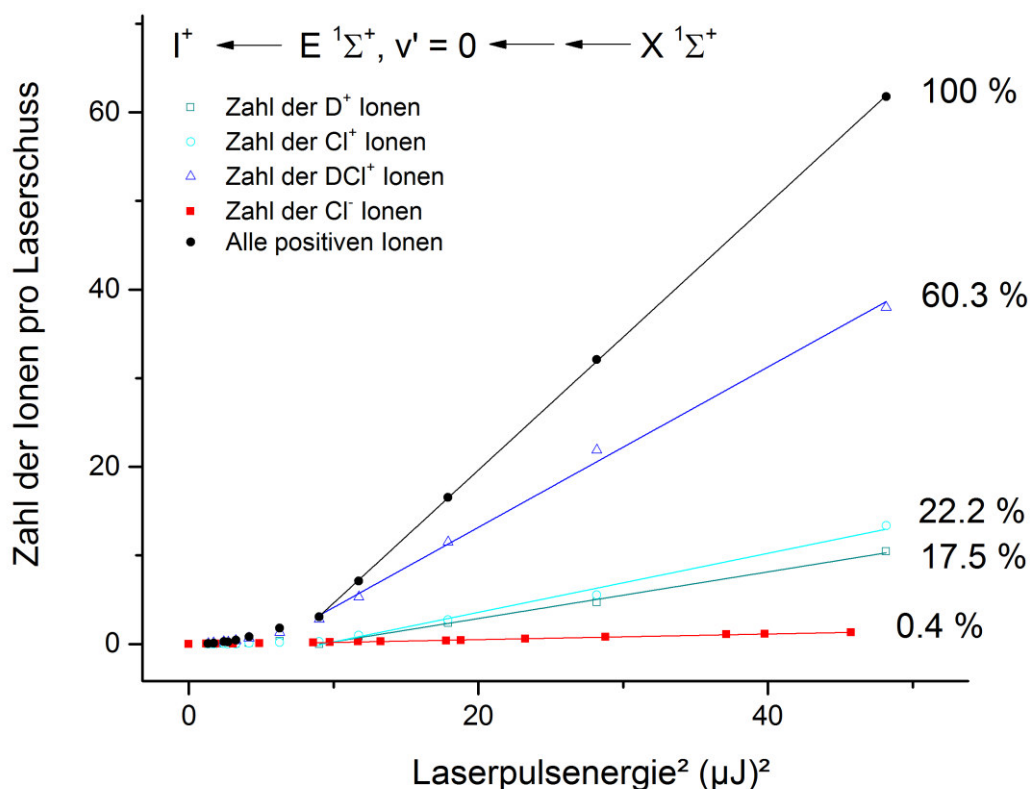


**Abb. 4.4.9:** Relative Absorptionsquerschnitte der Zwei- und Dreiphotonenabsorption, sowie der Absorption des dritten Photons für die (2+1)-REMPI von DCl zur Bildung des Ionenpaares  $D^+$  und  $Cl^-$ . Aufgrund der energetischen Folge wurde der Zustand  $E^1\Sigma^+, v' = 0$  zwischen  $V(14)$  und  $V(15)$  plaziert.

Abbildung 4.4.9 zeigt die relativen DCI-Absorptionsquerschnitte für die Zwei- und Dreiphotonenanregung über verschiedene Schwingungsniveaus des Doppelminimumpotentials  $B^1\Sigma^+$ . In Schwarz dargestellt ist der relative Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt. Der Übergang kann vereinfacht als Einphotonenübergang mithilfe des Franck-Condon-Faktors charakterisiert werden. Die Anregungswahrscheinlichkeit nimmt mit dem Überlappintegral der Schwingungswellenfunktionen aus dem Grundzustand  $X^1\Sigma^+$  und dem Anregungszustand  $B^1\Sigma^+$  zu. Allein ausschlaggebend ist demnach die senkrecht über dem Grundzustand befindliche Lage des ersten Maximums und des ersten Schwingungsknotens des angeregten Zustandes. Die sehr schwache Zweiphotonenabsorption in den  $V(13)$ -Zustand ist (wie oben bereits angedeutet) ein starkes Indiz dafür, dass das lokale Maximum des Doppelminimumpotentials  $B^1\Sigma^+$  (die Potentialbarriere) oberhalb des Schwingungsniveaus  $V^1\Sigma^+$ ,  $v'=13$  liegt und der Beitrag der Schwingungswellenfunktion im Bereich des Grundzustandsgleichgewichtsbindungsabstands von  $1.27 \text{ \AA}$  verschwindend klein ist.<sup>98</sup> Die Schwingungswellenfunktionen der oberhalb des Potentialwalls liegenden Zustände, beginnend mit  $V(14)$ , erstrecken sich über die volle Potentialbreite und weisen eine entsprechend größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei kleinen Kernabständen vor.

Eine auffällige Differenz liegt zwischen  $V(15)$  und  $V(16)$  vor. Die Absorptionswahrscheinlichkeit von  $V(16)$  sinkt auf etwa ein Fünfundzwanzigstel von  $V(15)$  ab. Eine Begründung mithilfe des Franck-Condon-Prinzips bedeutet, dass der erste Schwingungsknoten mit dem Maximum des Grundzustandes zusammenfällt, also bei  $1.27 \text{ \AA}$  vorzufinden ist. Die zu höheren Schwingungszuständen folgende Zunahme der Anregungswahrscheinlichkeit stärkt die Gültigkeit der vereinfachten Betrachtung der Anregung mittels Franck-Condon-Prinzip.





**Abb. 4.4.10:** Zahl der Ionenfragmente D<sup>+</sup>, Cl<sup>+</sup>, DCI<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup> in Abhängigkeit der quadrierten Laserpulsenergie. Die Anregung erfolgt in den Schwingungsgrundzustand des E <sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>-Zustands.

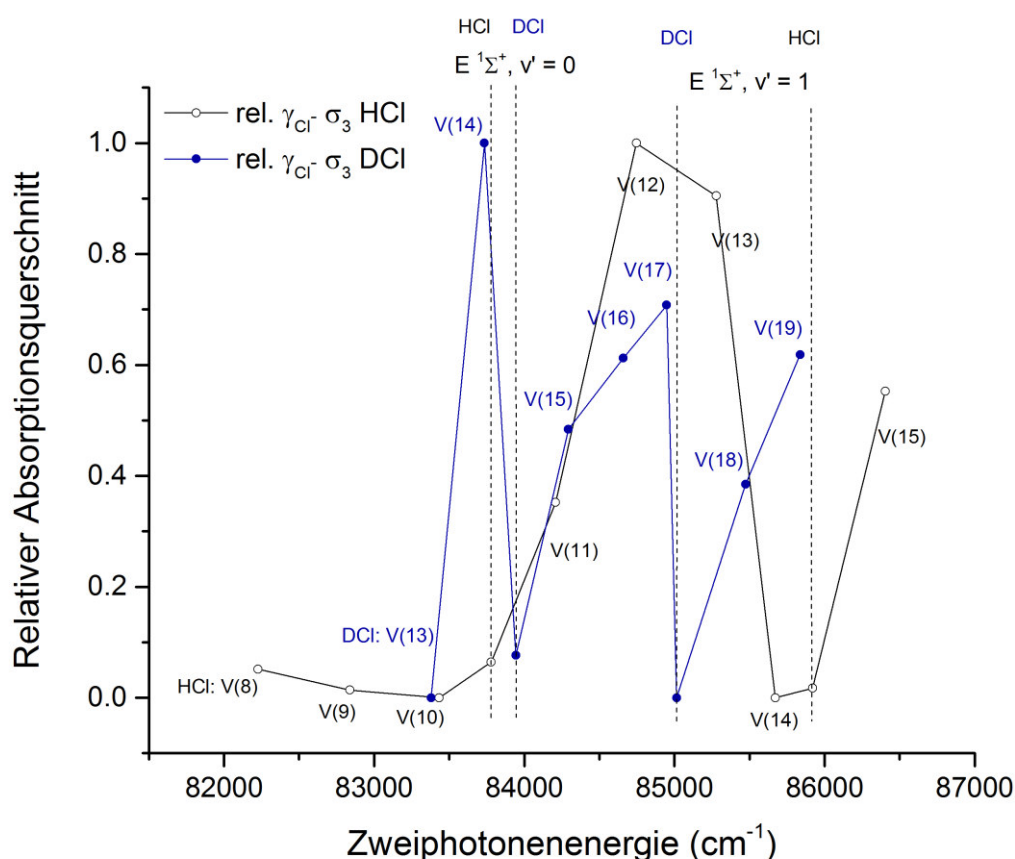
Die Anteile  $\gamma_{D^+, Cl^+, DCI^+}$  entsprechen den relativen Absorptionsquerschnitten der positiven ionischen Fragmente an der Gesamtionenausbeute  $\gamma_I$ . Die über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Zweiphotonenabsorption ermittelten Ionenzahlen sind in Abhängigkeit der quadrierten Laserpulsenergie in Abbildung 4.4.10 für den Übergang E(0) dargestellt. Den größten Anteil bilden die Muttermolekülionen, sodass die Dissoziationsprozesse mit rund 40 % Anteil eine leicht untergeordnete Rolle einnehmen. Die Fragmentionen D<sup>+</sup> und Cl<sup>+</sup> sind dabei etwa gleich stark vertreten. Die positiven Ionen bilden in ihrer Summe den in schwarz abgebildeten Verlauf der Gesamtionenausbeute  $\gamma_I$ . Dieser steht mit  $\gamma_{Cl^-}$  im Verhältnis 1 : 0.004 und beschreibt den Anteil des in Abbildung 4.4.3 beschriebenen Reaktionsweges (5) an allen Reaktionswegen. In Tabelle 4.4.3 werden die weiteren Ergebnisse der Fragmentanteile, die mittels (2+1)-REMPI über die Zwischenzustände V(14 – 19) und E(0) erzeugt werden, zusammengefasst.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

**Tab. 4.4.3:** Ionenfragmentanteile  $\gamma_I$  von DCl, die mittels (2+1)-REMPI und Dissoziation erzeugt werden. Der angegebene Fehler entspricht der Fehlerfortpflanzung der Abweichungen der linearen Anpassungen.

Resonanzzustand	$\gamma_{D^+}$	$\gamma_{Cl^+}$	$\gamma_{DCl^+}$	$\gamma_{Cl^-}$
V(14)	$0.069 \pm 0.003$	$0.132 \pm 0.007$	$0.799 \pm 0.040$	$0.023 \pm 0.002$
E(0)	$0.175 \pm 0.009$	$0.222 \pm 0.011$	$0.603 \pm 0.031$	$0.004 \pm 0.001$
V(15)	$0.154 \pm 0.006$	$0.217 \pm 0.007$	$0.629 \pm 0.025$	$0.014 \pm 0.001$
V(16)	$0.273 \pm 0.019$	$0.304 \pm 0.021$	$0.423 \pm 0.030$	$0.014 \pm 0.002$
V(17)	$0.079 \pm 0.005$	$0.112 \pm 0.008$	$0.809 \pm 0.049$	$0.016 \pm 0.002$
V(18)	$0.107 \pm 0.007$	$0.188 \pm 0.013$	$0.705 \pm 0.051$	$0.009 \pm 0.001$
V(19)	$0.090 \pm 0.005$	$0.207 \pm 0.010$	$0.703 \pm 0.035$	$0.016 \pm 0.001$

Auffällig zeigt sich das Fragmentierungsverhalten über den intensitätsschwachen Zustand V(16). Der Anteil des Muttermoleküls ist am kleinsten, die Fragmentierung am stärksten. Den Kontrast dazu bildet die Anregungen über den benachbarten Schwingungszustand V(17) und V(14). Die Fragmentierung ist hier am schwächsten und das Muttermolekül ist am stärksten vertreten. Diese Verläufe zeigen Analogien zur Rotationskonstante (s. Tab. 4.3.6) bzw. zum Gleichgewichtskernabstand (s. Abb. 2.1.4) der Zwischenzustände B  $^1\Sigma^+$ . Die Kopplung zwischen E(0) und V(14) sowie E(1) und V(17) führt dabei zu großen Anteilen des diabatischen E  $^1\Sigma^+$  Wellencharakters und damit zu vergleichsweise kleinen Bindungslängen.<sup>23</sup> Dieser Zusammenhang steht in Übereinstimmung mit der Vermutung von Romanescu und Loock, dass die zur Fragmentierung führende Absorption des dritten Photons aus dem äußeren Minimumpotential, also bei großen Bindungsabständen stattfindet.<sup>25</sup>

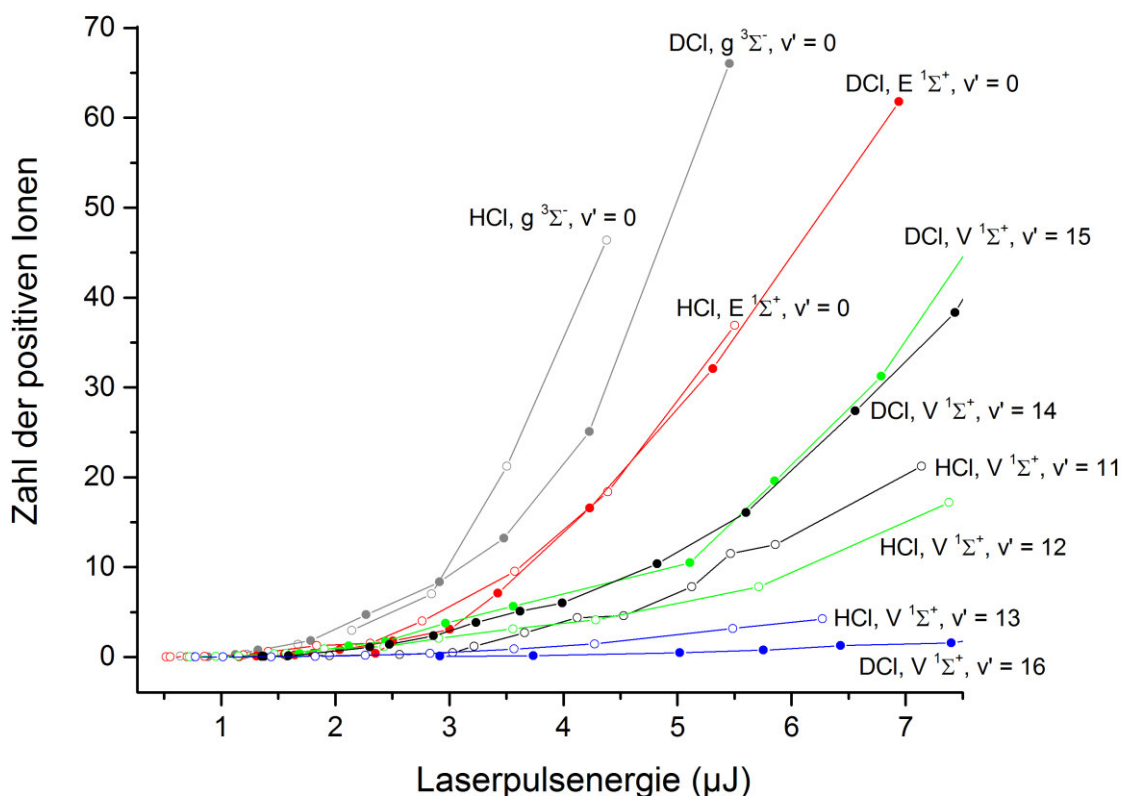


**Abb. 4.4.11:** Relative Absorptionsquerschnitte des dritten Photons am Reaktionsweg (5) von DCl (blau) und HCl (schwarz) im Vergleich. Die relativen Absorptionsquerschnitte des HCl-Moleküls sind um V(8, 9, 10, 14, 15) und E(1) aus M. Poretskiy <sup>44</sup> ergänzt.

Der relative Anteil  $\gamma_{Cl^-} \cdot \sigma_3$ , der zur Bildung des Ionenpaares  $D^+$  und  $Cl^-$  führt, wird in Abbildung 4.4.11 in Form der blauen Kurve dargestellt. Der Verlauf zeigt eine merkliche Absenkung für die Übergänge V(13), E(0) und E(1), sowie ein Maximum für den Übergang V(14). Die Notwendigkeit der Absorption des dritten Photons aus einer Molekülgeometrie mit großem Bindungsabstand ist hier gepaart mit der Übergangswahrscheinlichkeit mittels Franck-Condon-Faktor von  $DCl^*$  ( $B \ ^1\Sigma^+$ ) zu  $DCl^{**}$ . Die Wellenfunktion des angeregten Zustandes  $E \ ^1\Sigma^+$ ,  $v' = 0$  zeigt entsprechend einen vergleichsweise kleinen Überlapp mit den Wellenfunktionen der superangeregten Zustände  $A \ ^2\Sigma^+ \cdots 5s\sigma$ ,  $4d\sigma$  und  $5p\sigma$ .<sup>44</sup> Mit zunehmender Schwingungsquantenzahl V(15,16,17) erhöht sich die Anregungswahrscheinlichkeit. Äquivalent findet die Absorption des dritten Photons aus V(18) und V(19) zunächst mit kleiner Wahrscheinlichkeit statt und nimmt darauf folgend sukzessive zu.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Aus den Ergebnissen des spektroskopisch sehr bekannten Moleküls HCl, welches Bestandteil des Analysegasgemisches ist, kann ein direkter Vergleich des Photoabsorptionsverhaltens der Isotopologe HCl und DCl gezogen werden.



**Abb. 4.4.12:** Zahl aller (2+1)-REMPI-erzeugten positiven Ionen  $I^+$  in Abhängigkeit der Laserpulsenergie von HCl und DCl. Die Zahl der detektierten HCl-Ionen wurde um den Faktor 6.15 verringert, sodass von einer theoretisch gleichen Eduktkonzentration ausgegangen wird und ein direkter Vergleich möglich ist.

Abb. 4.4.12 zeigt die Zunahme der detektierten, positiven Ionen mit steigender Laserpulsenergie für die (2+1)-REMPI von DCl und HCl einiger ausgewählter Übergänge. Eine fast identische Ionenausbeute der Isotopologe HCl / DCl ist für die Anregung via  $E^1\Sigma^+$ ,  $v'=0$  zu beobachten. Unterschiede zeigen sich hingegen für die Übergänge  $g^3\Sigma^-$  und  $V^1\Sigma^+$ . Eine stärkere Ionenausbeute via  $g(0)$  ist für das HCl Molekül im Bereich großer Laserpulsenergien, d. h. im Regime der geschwindigkeitsbestimmenden Zweiphotonenabsorption zu beobachten. Umgekehrt sieht es bei den Anregungen über das Ionenpaarpotential  $V^1\Sigma^+$  aus. Der Vergleich erfolgt mithilfe einer farblichen Codierung und beginnt bei dem jeweils ersten intensiven Übergang  $V(14)_{DCl}$  und  $V(11)_{HCl}$  (schwarz), über  $V(15)_{DCl}$  und  $V(12)_{HCl}$  (grün), bis  $V(16)_{DCl}$  und  $V(13)_{HCl}$  (blau). Die Ionenausbeute des

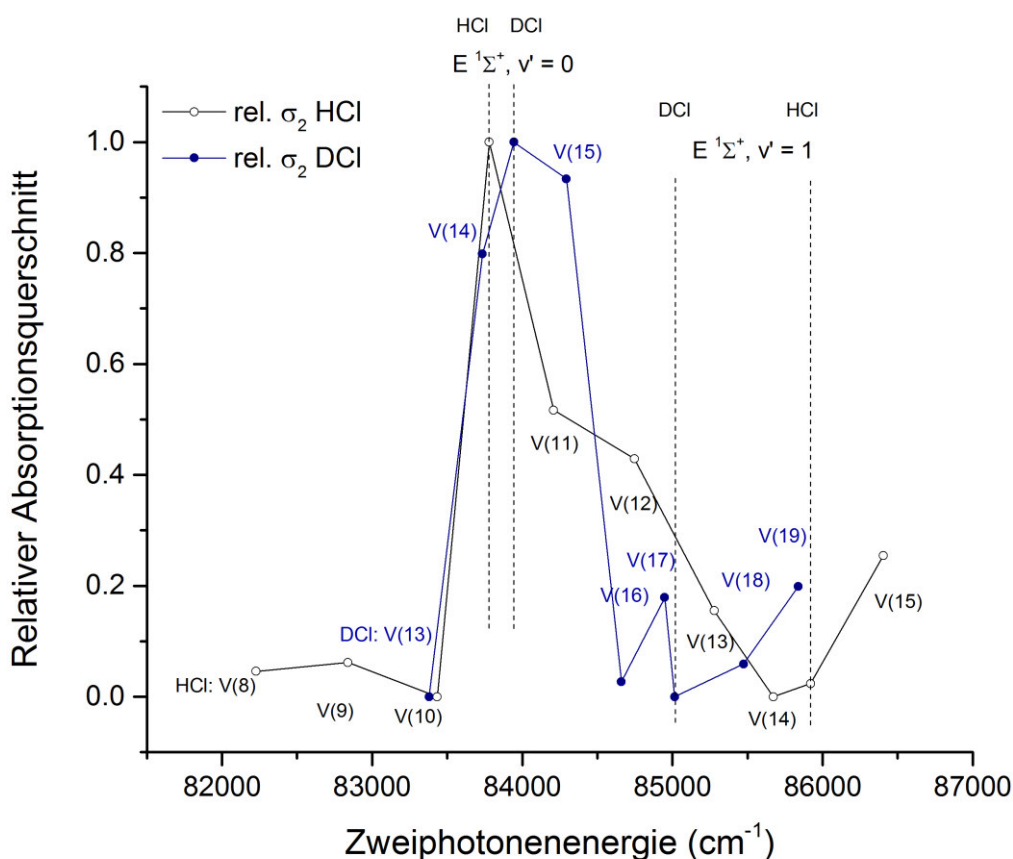
leichteren Isotopologs HCl ist über den gesamten Laserenergiebereich kleiner als die Ionenausbeute via  $V(14)_{\text{DCI}}$  und  $V(15)_{\text{DCI}}$ . Im Gegensatz dazu zeigt sich die resonanzverstärkte Ionisation via  $V(16)_{\text{DCI}}$  als vergleichsweise unwahrscheinlich. Die erste Schlussfolgerung lautet damit, dass bei der Multiphotonenionisation von DCI und HCl die Ionisationswahrscheinlichkeiten speziell via symmetriegleicher  $^1\Sigma^+$  Zustände ähnlich ist, aber nicht verallgemeinert gesagt werden kann, dass eines der beiden Isotopologe eine größere Absorptionswahrscheinlichkeit besitzt. Die Anregungswahrscheinlichkeit ist immens zustandsselektiv und damit stark durch die Wellenfunktionen der schwingungsangeregten Zustände  $B\ ^1\Sigma^+$  geprägt. Diese sind sowohl aufgrund des Einflusses der Doppelminimumpotentialbarriere als auch durch homogene ( $E\ ^1\Sigma^+$ ) und heterogene ( $^3\Sigma^-, ^1\Delta$ ) Wechselwirkungen mit Rydbergpotentialen sehr unterschiedlich.<sup>23</sup> Eine von Dagdigian et al. gefundene höhere Sensitivität des DCI-Moleküls für die Anregung  $F\ ^1\Pi \leftarrow \leftarrow X\ ^1\Sigma^+ (0,0)$  via  $R(1)$  kann für die in dieser Arbeit gemessenen Übergänge nicht bestätigt werden.<sup>23</sup>

Eine Möglichkeit, die Ähnlichkeit der Absorptionsquerschnitte zu verdeutlichen, zeigen die Abbildungen 4.4.11 und 4.4.13. Hier werden die relativen Absorptionsquerschnitte gegen die Zweiphotonenenergien aufgetragen. Die in dieser Arbeit bestimmten relativen Absorptionsquerschnitte des HCl-Moleküls der Zustände  $E(0)$  und  $V(11)$  bis  $V(13)$  stimmen mit den Ergebnissen von M. Poretskiy sehr gut überein und werden deshalb in den genannten Abbildungen mit zusätzlichen Werten aus den Arbeiten von M. Poretskiy erweitert.<sup>44</sup>

Die Absorptionswahrscheinlichkeit des dritten Photons wird in Abb. 4.4.11 dargestellt. Beide Isotopologe zeigen eine starke Zunahme der Absorptionsquerschnitte zwischen den Rydberg-Schwingungszuständen  $E(0)$  und  $E(1)$  (senkrecht gestrichelte Linien). Die Absorptionsquerschnitte der darauffolgenden Zustände  $V(18,19)_{\text{DCI}}$  und  $V(15)_{\text{HCl}}$  steigen nach Durchlaufen des intensitätsschwachen  $E(1)$ -Intermediats erneut an. Eine Ausnahme zeigt sich in der Anregung über  $V(14)_{\text{DCI}}$ . Ein äquivalent starker HCl-Schwingungszustand im gleichen Energieregime ist nicht vorzufinden. Aus dem Vergleich wird deutlich, dass die Absorption des dritten Photons isotonenunabhängig stark durch den Einfluss der Rydbergpotentiale  $E(0)$  und  $E(1)$  vermindert auftritt. Die unterschiedlichen reduzierten Massen der Isotopologe und die daraus resultierenden Unterschiede der energetischen Abstände der Schwingungszustände führen beim HCl-Molekül zu einer rechtsseitig „gestreckten“ Darstellung eines ansonsten qualitativ gleichen Verlaufs der Absorptionsquerschnitte.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Die relative Zweiphotonenabsorptionswahrscheinlichkeit wird in Abb. 4.4.13 dargestellt. Prägnanter noch als in Abb. 4.4.11 ähneln sich die Verläufe der relativen Absorptionsquerschnitte der Isotope HCl und DCl. Ab einer Zweiphotonenenergie von etwa  $83500\text{ cm}^{-1}$  beginnt die Anregungswahrscheinlichkeit stark zuzunehmen und senkt sich isotopenabhängig auf ein lokales Minimum um  $E(1)$ , sodass sich auch diese Verläufe durch eine rechtsseitige ‘Streckung’ unterscheiden.



**Abb. 4.4.13:** Relative Zweiphotonenabsorptionsquerschnitte von HCl und DCl im Vergleich. Die relativen Absorptionsquerschnitte des HCl-Moleküls sind um  $V(8, 9, 10, 14, 15)$  und  $E(1)$  aus M. Poretskiy<sup>44</sup> ergänzt.

Die Absorptionswahrscheinlichkeit ist in erster Linie durch die energetische Lage der angeregten Zustände determiniert, welche durch die adiabatische Form des Doppelminimumpotentials und speziell dessen Potentialbarriere begrenzt wird. Es kann daher gefolgert werden, dass das Maximum der Barriere beider Isotopologe oberhalb der Zustände  $V(13)_{\text{DCl}}$  und  $V(10)_{\text{HCl}}$  angesiedelt werden muss, was zu sehr kleinen Anregungswahrscheinlichkeiten für V-Schwingungsniveaus unterhalb dieser Grenze führt. Der Einfluss des Tunnelns durch den Potentialwall wird mit abnehmender Potentialenergie größer und die senkrechte

Anregung unwahrscheinlicher. Die unterschiedlichen Potentialformen der Isotopologe bezüglich der Potentialtiefe des inneren Tals begünstigen damit die direkte Zweiphotonenanregung niedriger Schwingungsniveaus des HCl-Moleküls gegenüber dem DCl-Molekül. Die Abnahme des relativen Absorptionsquerschnittes zu höheren Schwingungszuständen begründet sich durch die Abnahme der Überlappintegrale der Wellenfunktionen. Die über einen großen Franck-Condon-Faktor beschriebene Anregungswahrscheinlichkeit des E(0)-Schwingungsgrundzustandes nimmt über die Kopplung der Wellenfunktionen Einfluss auf die energetisch benachbarten V-Zustände. Liyanage et al. beschreiben die Kopplung des Zustandes E(0) mit V  $^1\Sigma^+$  und g  $^3\Sigma^-$  mittels diabatischer Anteile für die Moleküle HCl und DCl.<sup>37</sup> Die Störungsrechnung des E  $^1\Sigma^+$ , v'=0, J'=0 Zustandes erfolgt mit einem Satz aus E(0), V(10), V(11), V(12), g<sub>0</sub>(0) und g<sub>1</sub>(0) Zustandssystemen für das HCl-Molekül und einem Satz aus E(0), V(14), V(15) und g<sub>0</sub>(0) Zustandssystemen für das DCl-Molekül. Die prozentualen Anteile, aufgeführt in gleicher Folge, lauten für HCl: 41, 23, 16, 14, 3, 0, und für DCl: 39, 43, 8, 8. Die von Liyanage et al. ermittelten Zustandsanteile stützen den in Abb. 4.4.13 dargestellten Verlauf der Zweiphotonenabsorptionsquerschnitte. Die im DCl-Molekül vorliegende große Kopplung mit V-Zuständen zeigt sich als großer relativer Absorptionsquerschnitt zu V(14) und die entsprechend kleine Kopplung mit V-Zuständen im HCl-Molekül spiegelt sich in vergleichsweise kleinen relativen Anteilen der Absorptionsquerschnitte V(11) und V(12) wider.

### 5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird mithilfe der resonanzverstärkten Multiphotonenionisation von molekularstrahlpräparierten Eduktmolekülen erstmals der vollständige Dissoziationsvorgang des DCI-Moleküls für die im Wellenlängenbereich von 232.7 nm bis 244.5 nm befindlichen  $^1\Sigma^+$ -Zustände bestimmt. Durch die Kombination der zustandsselektiven (2+m)-REMPI-Methode mit einem Flugzeitspektrometer, können die mannigfaltigen Anregungs- und Dissoziationsverzweigungen detailliert untersucht werden. Der ortssensitive Delay-Line-Detektor ermöglicht die direkte Bestimmung der Dissoziationsimpulse einzelner Produkt-Ionen und vervollständigt die Methode des 3D-Imaging. Die aus vorigen Arbeiten<sup>51</sup> wohldefinierte Detektionseffizienz der Bestandteile der verwendeten Versuchsschapparat für die simultane Ionenpaardetektion ermöglicht zudem die erstmals durchgeführte Bestimmung der absoluten Zwei- und Dreiphotonenabsorptionsquerschnitte.

Die 3D-Imaging-Methode bedarf im Gegensatz zu 2D-Imaging- oder auch 2D- und 3D-VMI-Methoden keiner mathematischen Rekonstruktion der 3D-Vektorverteilungen und ist in der Lage, auch asymmetrische Produktverteilungen direkt zu analysieren. Ein Nachteil gegenüber der 3D-VMI-Methode ist die größere Messunsicherheit der Geschwindigkeitskomponente speziell entlang der Laserstrahlrichtung. Die Ergebnisse der Dissoziationsimpulsvektoren zeigen daher einen von der Laserkalibrierung, d. h. vom Laserfokus abhängige Produktverteilung und benötigen für die Minimierung des Fehlers entweder eine Datenreduktion auf einen fehlerminimierten Anteil (*slice-imaging*) oder eine funktionale Berücksichtigung des laserimpulsenergieabhängigen Anregungsvolumens.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde dafür ein Vorwärtsfaltungsformalismus entwickelt, der zweierlei Vorteile bietet. Zum einen wird eine individuelle *point spread function* für jede Messung eines Übergangs bestimmt, die die tagesabhängige Apparatefeinjustierung und die davon abhängige, endliche Ausdehnung des Laserfokus in einer Anpassung berücksichtigt. Zum anderen gelingt mithilfe dieser globalen Anpassungsfunktion die Bestimmung teilüberlagerter Geschwindigkeitsverteilungen, deren Anisotropie und deren Anteil an der Gesamtverteilung für jedes Ionenfragment. Auf der Basis der Bestimmung all dieser Parameter erfolgt die Diskussion zur Art und Beteiligung superangeregter Zustände an den mannigfaltigen Dissoziations- und Ionisationswegen.



Das Doppelminimumpotential  $B\ ^1\Sigma^+$  ist von zentraler Bedeutung für die Konkurrenz zwischen der Ionisation und der Fragmentierung. Es ist Zwischenzustand der Zweiphotonenabsorption und Ausgangspunkt der Absorption des dritten Photons, speziell bei großen Bindungsabständen. Durch die Orbitalhybridisierung der symmetriegleichen E- und V-Potentiale und energetisch naheliegender  $^3\Sigma^-$ -Potentiale erstreckt sich die Schwingung des DCI-Moleküls von etwa 1.2 Å bis 3.5 Å und ermöglicht, im Gegensatz zu reinen Rydbergpotentialen, die Anregung zu repulsiven Potentialflächen und die verstärkte Fragmentierung. Es wurden erstmals die Dissoziationsfragmente  $D^+$ ,  $Cl^+$  und  $Cl^-$  qualitativ (Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung) und quantitativ (Anteile der Dissoziationspfade) bestimmt und eine Beteiligung möglicher Dissoziationspfade und -Potentiale diskutiert.

Die vom HCl-Molekül bekannten Fragmentationspfade der (2+1+1*i*)-REMPI werden durch die repulsiven Potentiale  $\sigma^2, \pi^3[(2)^2\Pi]4p\pi$  ( $^1\Sigma^+$  und  $^1\Pi$ ) und  $\sigma, \pi^3, \sigma^*[^4\Pi]4n\lambda$  gebildet.<sup>78</sup> Die durch die Anregung entstehenden angeregten Fragmente  $H^*$  und  $Cl^*$  werden durch das elektrische Feld eines vierten Photons zu  $H^+$  bzw.  $Cl^+$  ionisiert und detektiert. Die Übergänge zeichnen sich speziell durch ihren hohen parallelen ( $^1\Sigma^+ \leftarrow B\ ^1\Sigma^+$ ,  $\Delta\Omega = 0$ ) und kleinen senkrechten Anteil ( $^1\Pi \leftarrow B\ ^1\Sigma^+$ ,  $\Delta\Omega = 1$ ) aus, sodass die Anisotropieparameter überwiegend nah am Extremwert 2 liegt. Für das Isotopolog DCI werden mithilfe der Auswahlregeln zur Einphotonabsorption, mithilfe logischer Kriterien bzgl. der Fragmentation und durch den Vergleich der Anisotropien der Isotopologe DCI/HCl die gleichen repulsiven Potentiale als Fragmentationspfad ermittelt. Die Anisotropieparameter sind im Mittel  $\beta_{DCI} \approx 1.2$  ( $D^*$ ,  $Cl^*$ , (2+1+1*i*)-REMPI), wobei im Vergleich zum HCl-Molekül Unterschiede aufzufinden sind. Der parallele und senkrechte Anteil bei der Erzeugung der  $Cl^*$ -(4s,4p)-Fragmente via  $E\ ^1\Sigma^+, v'=0, J'=0$  zeigt entgegengesetzte Verhältnisse mit  $\beta_{DCI,E(0)} \approx 1.4$  (für  $Cl^*, 4s$ ) bzw.  $\beta_{DCI,E(0)} \approx 2$  (für  $Cl^*, 4p$ ) und  $\beta_{HCl,E(0)} = 1.9$  (für  $Cl^*, 4s$ ) bzw.  $\beta_{HCl,E(0)} = 1.4$  (für  $Cl^*, 4p$ ).<sup>78</sup> Ein verstärkt paralleler Übergang bei der Absorption des dritten Photons via  $V\ ^1\Sigma^+$ -Zustände zeigt sich im DCI-Molekül anhand der Winkelverteilung beider angeregter Fragmente  $D^*(2s)$ , also auch  $Cl^*(4s,4p)$ . Entsprechend sinkt beim Isotopenvergleich der Anteile des senkrechten Übergangs von 0.26 ( $H^*$ ,  $E(0)$ )<sup>78</sup> auf 0.13 ( $D^*$ ,  $E(0)$ ) und von 0.37 ( $H^*$ ,  $V(12)$ )<sup>78</sup> auf 0.18 oder 0.16 ( $D^*$ ,  $V(14)$  bzw.  $V(15)$ ).

Erstmals werden in der Geschwindigkeitsverteilung der (2+1+1*i*)-REMPI die Chloratome  $Cl^*(5s)$ , die durch das repulsive Potential  $\sigma, \pi^3, \sigma^*[^4\Pi]5s$  gebildet werden, beobachtet. Die Erzeugung ist aus energetischen und geometrischen Aspekten erst ab einer Mindest-

dreiphotonenenergie von  $127507.8 \text{ cm}^{-1}$  und Bindungslängen  $> 3 \text{ \AA}$  möglich. Im gewählten Dreiphotonenenergieregime ist dieser Dissoziationspfad deshalb ausschließlich über den resonant angeregten Ionenpaarzustand  $B \ ^1\Sigma^+$  zugänglich.

Die Fragmentation des DCI-Moleküls nach der  $(2+1i+1)$ -REMPI erfolgt mithilfe der repulsiven Potentiale  $(2)^2\Pi$  und  $^2\Sigma^-$ , welche mit den ionischen Fragmenten  $D^+ + Cl(^2P_J)$  und  $Cl^+ + D(^2S)$  korrelieren. Die Absorption des dritten Photons erfolgt hierbei aus dem zweiphotonenangeregten Potential  $B \ ^1\Sigma^+$  in das ionische Grundzustandspotential  $X \ ^2\Pi, v^+$ . In Konkurrenz zur direkten Detektion des Muttermolekülions  $DCI^+$  steht die Absorption des vierten Photons aus den ionischen Schwingungszuständen  $v^+$  zu den repulsiven Potentialen  $(2)^2\Pi$  und  $^2\Sigma^-$ . In dieser Arbeit wurde für den Fragmentationspfad der  $D^+$ -Ionen eine oszillierende Geschwindigkeitsverteilung gemäß der Überschussenergie  $E(X^2\Pi, v^+) + h\nu - E_{\text{Diss}}$  detektiert, wobei  $X \ ^2\Pi, v^+ = 8$  der energetisch niedrigste Schwingungszustand ist, der zur  $D^+$ -Erzeugung führt. Die im Vergleich zum HCl-Molekül näher beieinanderliegenden Geschwindigkeitsmaxima des oszillierenden Ionensignals erschweren dabei die eindeutige Zuordnung. Die Ergebnisse zur Fragmentation via  $^2\Sigma^-$  besagen, dass keine, oder eine nicht detektierbar kleine Zahl an Chlorkationen aus dem schwingungsangeregten Grundzustandsion  $DCI^+ X^2\Pi$  hervorgehen.

Die simultane Messung von positiven und negativen Ionen ermöglicht die Erfassung der heterolytischen Photolyseprodukte  $D^+$  und  $Cl^-$ . Ihre Erzeugung erfolgt durch die  $(2+1)$  REMP-Anregung in die sog. superangeregten bindenden Rydbergpotentiale  $A \ ^2\Sigma^+ \dots 5s\sigma, 4d\sigma$  oder  $5p\sigma$  mit sukzessiver innerer Umwandlung zum Ionenpaarpotential  $V \ ^1\Sigma^+$ , welches unter Dissoziation zum getrennten Ionenpaar führt. Die ermittelten Anisotropieparameter beider Ionensorten bedeuten mit einem Wert  $\beta \sim 2$ , dass ein dominant paralleler Übergang ( $\Delta\Omega=0$ ) aus den isotrop verteilten, zweiphotonenangeregten Zwischenzuständen  $B \ ^1\Sigma^+, v^+, (J'=0)$  stattfinden muss.

Hervorzuheben ist die Einzigartigkeit dieses Ionisationspfades und die damit verbundene überlagerungsfreie Detektion von Chloranionen zum einen und die exakte Dreiphotonenabhängigkeit zum anderen. Diese Bedingungen ermöglichen die Berechnung des Absorptionsquerschnitts des dritten Photons aus Messungen der Zwei- und Dreiphotonenabsorptionsquerschnitte.

Die Grundlage zur Ermittlung der Absorptionsquerschnitte ist die Charakterisierung der Apparatur. Erst durch die Vermessung der Molekularstrahlcharakteristik (Moleküldichte, Geschwindigkeit, Winkelverteilung, Kühlungseigenschaften), der Laserstrahlcharakteristik (Wellenlänge, Laserpulsenergie, Pulsdauer und spektrale Breite) und des Detektors (absolute Detektoreffizienz, Validierung der Modi bei der Zählung von Einzel- und Multimolekülionisationen) wird eine Bestimmung der absoluten Absorptionsquerschnitte möglich.

Es wurde in dieser Arbeit erstmals der absolute Einphotonabsorptionsquerschnitt des dritten Photons bei der (2+m)-REMPI des DCI-Moleküls für die im Wellenlängenbereich von 232.7 nm bis 244.5 nm befindlichen  $^1\Sigma^+$ -Zustände anhand der Zahl der detektierten Chloranionen in Abhängigkeit der Laserpulsenergie bestimmt. Dabei zeigt sich, dass die Anregungswahrscheinlichkeit vibrationszustandsselektiv ist und speziell die Absorption des dritten Photons sowohl aus dem Ionenpaarzustand V  $^1\Sigma^+$  als auch aus dem Rydbergzustand E  $^1\Sigma^+$  stattfindet. Die Vielzahl superangeregter  $^1\Sigma^+$ -Potentialflächen, die für die innere Umwandlung mit dem Ionenpaarpotential zur Verfügung stehen, ermöglicht Absorptionsquerschnitte in der Größenordnung  $10^{-17} \text{ cm}^2$ . Der Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt wird durch die laserpulsenergieabhängigen Messungen aller positiver Ionen ermittelt. Die Ergebnisse liegen im Bereich von 0.8 bis  $32 \cdot 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s}$ .

Mithilfe einer mathematischen Abhandlung zur Beschreibung der resonanzverstärkten Multiphotonenionisation konnte der Einfluss des zeitlichen Laserpulsprofils bestimmt werden. Ein Vergleich zwischen gaußförmigen und doppel-exponentialförmigen Profilen zeigt, dass bei der pulsformabhängigen Zweiphotonenabsorption ein 8%iger Unterschied in der Anregungswahrscheinlichkeit zugunsten des Gaußprofils vorliegt. D. h. die Beschreibung der zeitlichen Laserpulsform mithilfe eines Gaußprofils führt zu größeren Produktzahlen der Zweiphotonenabsorption bei gleichen Laserpulsenergien, bzw. zu kleineren Absorptionsquerschnitten, wenn die Produktzahlen bekannt sind. Die in dieser Arbeit verwendete Doppel-exponentialfunktion führt daher zu 8 % größeren Absorptionsquerschnitten, als es für zeitliche Laserpulsprofile mit gaußförmigem Verlauf der Fall wäre.

Des Weiteren wird in dieser Arbeit der Einfluss der endlichen Lebensdauer des Zwischenzustandes B  $^1\Sigma^+$  auf die Zahl der erzeugten Ionen mithilfe einer numerischen Rechnung berücksichtigt. Die in Konkurrenz zur Absorption des dritten Photons stehende Fluoreszenz des zweiphotonenangeregten Zwischenzustandes B  $^1\Sigma^+$  bewirkt die Reduktion der Produktkonzentration, d. h. der gemessenen Ionenzahlen. Entspricht die Lebensdauer des Zwischen-

zustandes der zeitlichen Halbwertsbreite des Laserpulses, wird die Zahl der detektierbaren Ionen etwa halb so groß sein. Im Umkehrschluss bedeutet das, dass die Zahl der zweiphotonenangeregten Moleküle doppelt so groß ist, wie die Zahl der detektierten Ionen. Bezogen auf eine Lebensdauer  $\tau_{B\ ^1\Sigma^+}$  von 3 ns<sup>85</sup> und einer Laserpulsbreite von 3.86 ns<sup>51</sup> resultieren für die Bestimmung der Ionenzahlen die Faktoren 0.5780 für Laserpulse mit Doppelexponentialform und 0.6374 für Laserpulsformen, deren zeitlicher Verlauf durch eine Gaußfunktion beschrieben wird. Die Unterschiede der genannten Laserpulsformen liegen bei 10 %, wobei der Einfluss der radiativen Desaktivierung des Zwischenzustandes B  $^1\Sigma^+$  nur für Messungen im Bereich sehr kleiner Laserpulsenergien, d. h. im Regime der Dreiphotonenabhängigkeit, Gültigkeit hat. Die Messung mit hohen Laserpulsenergien führt hingegen zur Sättigung des zweiten Absorptionsschrittes, d. h. das Zwischenprodukt wird unabhängig von der Laserpulsform, instantan durch die Absorption eines dritten Photons in einen superangeregten oder ionischen Zustand promoviert.

Damit kann gesagt werden, dass der in dieser Arbeit formulierte und allgemein für die (2+m)-REMPI geltende Zusammenhang zur Berücksichtigung des Einflusses der Lebensdauer eines zweiphotonenangeregten Zwischenzustandes angewandt werden sollte. Die Vernachlässigung dieser konkurrierenden Kinetik führt in vorigen Arbeiten daher oft zu unterschätzten Absorptionsquerschnitten.

Die folgenden Stichpunkte geben zusammenfassend einen Überblick über die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche und ermittelten Ergebnisse:

- Untersuchung der Fragmentation und Ionisation von DCI mittels REMPI und 3D-Imaging.
- Rekonstruktionsfreie Bestimmung der Dissoziationsimpulse einzelner Produkt-Ionen.
- Simultane Messung anionischer und kationischer Produkte.
- Entwicklung eines Vorwärtsfaltungs-Algorithmus zur Datenanalyse
- Bestimmung der Produktanisotropie und –geschwindigkeitsverteilungen.
- Quantitative Bestimmung von Absorptionsquerschnitten unter Berücksichtigung der endlichen Lebensdauer des Zwischenzustands.
- Identifizierung der beteiligten elektronischen Zustände und Charakterisierung konkurrierender Zerfallsmechanismen.

## 6 Literaturverzeichnis

1. Busch, G. E. *et al.* Photofragment Spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.* **41**, 1066–1073 (1970).
2. Spiglanin, T. A. & Chandler, D. W. Mass-resolved laser ionisation spectroscopy of HCl. *Chem. Phys. Lett.* **137**, 414–420 (1987).
3. Chandler, D. W. & Houston, P. L. Two-dimensional imaging of state-selected photodissociation products detected by multiphoton ionization. *J. Chem. Phys.* **87**, 1445–1447 (1987).
4. Chandler, D. W., Thoman, J. W., Janssen, M. H. & Parker, D. H. Photofragment imaging: The 266 nm photodissociation of CH<sub>3</sub>I. *Chem. Phys. Lett.* **156**, 151–158 (1989).
5. Houston, P. L. Vector correlations in photodissociation dynamics. *J Phys Chem* **91**, 5388 (1987).
6. Eppink, A. T. J. B. & Parker, D. H. Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen. *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3477–3484 (1997).
7. Chichinin, A. I., Einfeld, T., Maul, C. & Gericke, K.-H. Three-dimensional imaging technique for direct observation of the complete velocity distribution of state-selected photodissociation products. *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1856–1865 (2002).
8. Suits, A. G. & Hepburn, J. W. ION PAIR DISSOCIATION: Spectroscopy and Dynamics. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **57**, 431–465 (2006).
9. Strasser, D. *et al.* An innovative approach to multiparticle three-dimensional imaging. *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 3092–3098 (2000).
10. Dörner, R. *et al.* Cold target recoil ion momentum spectroscopy: a ‘momentum microscope’ to view atomic collision dynamics. *Phys. Rep.* **330**, 95–192 (2000).
11. Poretskiy, M., Chichinin, A. I., Maul, C. & Gericke, K.-H. Simultaneous imaging of both product ions: exploring gateway states for HCl as a benchmark molecule. *Phys Chem Chem Phys* **16**, 19741–19746 (2014).

12. Callaghan, R., Arepalli, S. & Gordon, R. J. Resonantly enhanced two-photon spectroscopy of HCl and DCl in the 77 000–87 000 cm<sup>-1</sup> region. *J. Chem. Phys.* **86**, (1987).
13. de Beer, E., de Lange, C. A. & others. Multiphoton ionization processes in HCl studied by photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 2035–2041 (1990).
14. Green, D. S. & Wallace, S. C. Two-photon spectroscopy, Rydberg~valence interactions, and superexcited state dissociation of HCl probed by resonance enhanced multiphoton ionization. *J. Chem. Phys.* **96**, 5857 (1992).
15. Bettendorff, M., Peyerimhoff, S. D. & Buenker, R. J. Clarification of the assignment of the electronic spectrum of hydrogen chloride based on ab initio cl calculations. *Chem. Phys.* **66**, 261–279 (1982).
16. Terenin, A. & Popov, B. Photodissoziation of Salt Molecules into Ions. *Phys. Z. Sowjetunion* **2**, (1932).
17. Bergmann, E. & Samuel, R. Mechanism of the Primary Photodissociation Processes of Organic Molecules. *Nature* **3575**, 832–833 (1938).
18. Stamper, J. G. The vacuum ultraviolet spectrum of DCl. *Can. J. Phys.* **40**, 62–135 (1962).
19. Tilford, S. G., Ginter, M. L. & Vanderslice, J. T. Electronic Spectra and Structure of the Hydrogen Halides. The b3Π and C1Π states of HCl and DCl. *J. Mol. Spectrosc.* **33**, 505–519 (1970).
20. Tilford, S. G. & Ginter, M. L. Electronic spectra and structure of the hydrogen halides States associated with the (σ2π3) cπ and (σ2π3) cσ configurations of HCl and DCl. *J. Mol. Spectrosc.* **40**, 568–579 (1971).
21. Terwilliger, D. T. & Smith, A. L. Analysis of autoionizing Rydberg states in the vacuum ultraviolet absorption spectrum of HCl and DCl. *J. Mol. Spectrosc.* **45**, 366–376 (1973).
22. Douglas, A. E. & Greening, F. R. The electronic spectra of HCl and HF. *Can. J. Phys.* **57**, 1650–1661 (1979).

23. Dagdigian, P. J., Varley, D. F., Liyanage, R., Gordon, R. J. & Field, R. W. Detection of DCI by multiphoton ionization and determination of DCI and HCl internal state distributions. *J. Chem. Phys.* **105**, 10251 (1996).
24. Yench, A. J. *et al.* Ion-pair formation in the photodissociation of HCl and DCI. *J. Chem. Phys.* **99**, 4986–4992 (1993).
25. Romanescu, C. & Loock, H.-P. Proton formation in 2+1 resonance enhanced multiphoton excitation of HCl and HBr via ( $\Omega=0$ ) Rydberg and ion-pair states. *J. Chem. Phys.* **127**, 124304 (2007).
26. Takahashi, M., Cave, J. P. & Eland, J. H. D. Velocity imaging photoionization coincidence apparatus for the study of angular correlations between electrons and fragment ions. *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 1337–1344 (2000).
27. Eland, J. H. D., Takahashi, M. & Hikosaka, Y. Photoelectron-fragment ion correlations and fixed-molecule photoelectron angular distributions from velocity imaging coincidence experiments. *Faraday Discuss.* **115**, 119–126 (2000).
28. Morishita, Y. *et al.* A new apparatus for electron–ion multiple coincidence momentum imaging spectroscopy. *Radiat. Phys. Chemistry* **75**, (2006).
29. Rolles, D. *et al.* A velocity map imaging spectrometer for electron–ion and ion–ion coincidence experiments with synchrotron radiation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **261**, 170–174 (2007).
30. Hosaka, K., Itakura, R., Yokoyama, K., Yamanouchi, K. & Yokoyama, A. Photoelectron–photoion coincidence momentum imaging for dissociative ionization of ethanol in intense laser fields. *Chem. Phys. Lett.* **475**, 19–23 (2009).
31. Maul, C., Chichinin, A. I. & Gericke, K.-H. Multiphoton Ionization and Fragmentation of Hydrogen Chloride: A Diatomic Still Good for a Surprise. *J. At. Mol. Opt. Phys.* **2011**, 1–9 (2011).
32. Huber, K. P. & Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of diatomic molecules*. (Litton Educational Publishing, 1979).

33. Green, D. S., Bickel, G. A. & Wallace, S. C. (2+ 1) Resonance enhanced multiphoton ionization of hydrogen chloride in a pulsed supersonic jet: Spectroscopic survey. *J. Mol. Spectrosc.* **150**, 303–353 (1991).
34. Green, D. S., Bickel, G. A. & Wallace, S. C. (2+1) Resonance Enhanced Multiphoton Ionization of Hydrogen Chloride in a Pulsed Supersonic Jet: Spectroscopy and Rydberg~Valence Interaction of the 1S+(0+) and 3S-(1,0+) States. *J. Mol. Spectrosc.* **150**, 354–387 (1991).
35. Green, D. S., Bickel, G. A. & Wallace, S. C. (2+1) Resonancec Enhanced Multiphoton Ionization of Hydrogen Chloride in a Pulsed Supersonic Jet: Vacuum Wavenumbers of Rotational Lines with Detailed Band Analysis for Excited States of H35Cl. *J. Mol. Spectrosc.* **150**, 388–469 (1991).
36. Romanescu, C., Manzhos, S., Boldovsky, D., Clarke, J. & Looock, H.-P. Superexcited state reconstruction of HCl using photoelectron and photoion imaging. *J. Chem. Phys.* **120**, 767 (2004).
37. Liyanage, R., Gordon, R. J., Field, R. W. & others. Diabatic analysis of the electronic states of hydrogen chloride. *J. Chem. Phys.* **109**, (1998).
38. Coxon, J. A., Hajigeorgiou, P. G. & Huber, K. P. Rotational analysis of the B1Σ+ → X1Σ+ emission bands of D35Cl. *J. Mol. Spectrosc.* **131**, 288–300 (1988).
39. Göppert-Mayer, M. Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen. (1931).
40. Denicke, S. G. Zeit- und polarisationsaufgelöste Multiphotonenmikroskopie, Doktorarbeit. (TU Braunschweig, 2010).
41. Jonah, C. Effect of Rotation and Thermal Velocity on the Anisotropy in Photodissociation Spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **55**, 1915 (1971).
42. Busch, G. E. Triatomic Photofragment Spectra. II. Angular Distributions from NO2 Photodissociation. *J. Chem. Phys.* **56**, 3638 (1972).
43. Yang, S. & Bersohn, R. Theory of the angular distribution of molecular photofragments. *J. Chem. Phys.* **61**, 4400–4407 (1974).
44. Poretskiy, M. S. Ion-pair Imaging: Apparatus design and its application to a complete characterization of photodissociation processes, Dissertation. (TU Braunschweig, 2014).



45. Riedel, E. & Janiak, C. *Anorganische Chemie*. (de Gruyter, 2007).
46. Willig, M., Maximilian. Bestimmung der Anisotropie der Photodissoziation von Deuteriumchlorid mittels resonanzverstärkter Multiphotonenionisation, Flugzeit- Massenspektrometrie und 3D-Imaging, Bachelorarbeit. (2015).
47. Kauczok, S. *et al.* Three-dimensional velocity map imaging: Setup and resolution improvement compared to three-dimensional ion imaging. *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 83301 (2009).
48. *Otto Sterns Veröffentlichungen – Band 2*. (Springer Berlin Heidelberg, 2016).
49. Gerlach, W. & Stern, O. Der experimentelle nachweis der richtungsquantelung im magnetfeld. *Z. Für Phys. Hadrons Nucl.* **9**, 349–352 (1922).
50. Chichinin, A. I. *et al.* Intermediate state polarization in multiphoton ionization of HCl. *J. Chem. Phys.* **125**, 34310 (2006).
51. Poretskiy, M. S., Chichinin, A. I., Maul, C. & Gericke, K.-H. Double-arm three-dimensional ion imaging apparatus for the study of ion pair channels in resonance enhanced multiphoton ionization. *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 23107 (2016).
52. Einfeld, T. S., Maul, C., Gericke, K.-H. & Chichinin, A. Photodissociation of CSCI<sub>2</sub> at 235 nm: Kinetic energy distributions and branching ratios of Cl atoms and CSCI radicals. *J. Chem. Phys.* **117**, 1123–1129 (2002).
53. Einfeld, T., Chichinin, A., Maul, C. & Gericke, K.-H. Photodissociation dynamics of phosgene: New observations by applying a three-dimensional imaging technique. *J. Chem. Phys.* **116**, 2803–2810 (2002).
54. Einfeld, T. *et al.* Dynamics of vibrationally mediated photodissociation of CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.* **115**, 6418–6425 (2001).
55. Einfeld, T. S., Maul, C., Gericke, K.-H. & Chichinin, A. Competing dissociation channels in the photolysis of S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 235 nm. *J. Chem. Phys.* **117**, 4214–4219 (2002).
56. Chen, X. *et al.* Evidence for the onset of three-body decay in photodissociation of vibrationally excited CHFCl<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.* **114**, 9033–9039 (2001).

57. Chichinin, A. I., Einfeld, T. S., Maul, C. & Gericke, K.-H. Photoionization of NO( $A^2\Sigma^+$ ,  $v=0, N$ ) at 226 nm: ion-recoil momentum spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **390**, 50–54 (2004).
58. Chichinin, A. *et al.* Photodissociation dynamics of SOCl<sub>2</sub>. *Phys Chem Chem Phys* **7**, 301–309 (2005).
59. Chichinin, A. I., Einfeld, T., Maul, C. & Gericke, K. H. Measurement of Three-Dimensional Velocity Distributions of the Products of Cl<sub>2</sub>, NO, and HCl Photodissociation or Photoionization. in *Doklady Physical Chemistry* **402**, 96–100 (Springer, 2005).
60. Chichinin, A. I., Einfeld, T., Maul, C. & Gericke, K.-H. Direct observation of the three-dimensional velocity distributions of Cl( $2P\ 3/2, 1/2$ ) atoms in the photodissociation of selected chlorides. *Dokl. Phys. Chem.* **407**, 72–76 (2006).
61. Roth, M., Einfeld, T., Gericke, K.-H. & Maul, C. Competition between two- and three-body decay of Cl<sub>2</sub>O. *Phys. Chem. Earth Part C Sol. Terr. Planet. Sci.* **26**, 513–517 (2001).
62. Kauczok, S., Maul, C., Chichinin, A. I. & Gericke, K.-H. Proton formation dynamics in the REMPI[2+n] process via the F  $\Delta_{12}$  and f  $\Delta_{32}$  Rydberg states of HCl investigated by three-dimensional velocity mapping. *J. Chem. Phys.* **133**, 24301 (2010).
63. Kauczok, S., Maul, C., Chichinin, A. I. & Gericke, K.-H. Measurement of the differential cross section of the photoinitiated reactive collision of O( $D_1$ )+D<sub>2</sub> using only one molecular beam: A study by three dimensional velocity mapping. *J. Chem. Phys.* **132**, 244308 (2010).
64. Gödecke, N., Maul, C., Chichinin, A. I., Kauczok, S. & Gericke, K.-H. Complete characterization of the constrained geometry bimolecular reaction O( $^1D$ )+N<sub>2</sub>O→NO+NO by three-dimensional velocity map imaging. *J. Chem. Phys.* **131**, 54307 (2009).
65. Wiza, J. L. *Nuclear Instruments and Methods*. **587**, (1979).
66. Jagutzki, O. *et al.* Multiple hit readout of a microchannel plate detector with a three-layer delay-line anode. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **49**, 2477–2483 (2002).
67. Ali, I. *et al.* Multi-hit detector system for complete momentum balance in spectroscopy in molecular fragmentation processes. *Nucl Instrum Methods Phys Res B* **149**, (1999).

68. Vrakking, M. J. J. Above-threshold ionization of diatomic molecules by few-cycle laser pulses. *Rev Sci Instr* **72**, 4084 (2011).
69. Hsieh, C.-H., Lee, Y.-S., Fujii, A., Lee, S.-H. & Liu, K. Photodissociation of NO<sub>2</sub> at 355 nm: pair correlation. *Chem. Phys. Lett.* **277**, 33–38 (1997).
70. Frennet, A. Chemisorption and exchange with deuterium of methane on metals. *Catal. Rev.* **10**, 37–68 (1974).
71. Dwyer, D. J. & Simmons, G. W. A study of the initial reaction of water vapor with Fe(001) surface. *Surf. Sci.* **64**, 617–632 (1977).
72. Moroney, L., Rassias, S. & Roberts, M. W. Chemisorption of HCl and H<sub>2</sub>S by Cu(111)-O surfaces. *Surf. Sci. Lett.* **105**, 249–254 (1981).
73. Baer, D. R. & Thomas, M. T. H<sub>2</sub>O adsorption on Fe: Disorder and beam effects. *Appl. Surf. Sci.* **26**, 150–160 (1986).
74. Elam, J. W., Nelson, C. E., Tolbert, M. A. & George, S. M. Adsorption and desorption of HCl on a single-crystal  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface. *Surf. Sci.* **450**, 64–77 (2000).
75. Nelson, C. E., Elam, J. W., Tolbert, M. A. & George, S. M. H<sub>2</sub>O and HCl adsorption on single crystal  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) at stratospheric temperatures. *Surf. Sci.* **171**, 21–33 (2001).
76. Klein, F. S., Persky, A. & Weston, R. E. Deuterium-Isotope Effect in the Chlorine Exchange between Hydrogen Chloride and Chlorine Atoms. A Study of Models for the Tunnel Effect. *J. Chem. Phys.* **41**, 1799–1807 (1964).
77. Manzhos, S., Romanescu, C., Loock, H.-P. & Underwood, J. G. Two-photon state selection and angular momentum polarization probed by velocity map imaging: Application to H atom photofragment angular distributions from the photodissociation of two-photon state selected HCl and HBr. *J. Chem. Phys.* **121**, 11802 (2004).
78. Chichinin, A. I., Maul, C. & Gericke, K.-H. Photoionization and photodissociation of HCl(B  $1\Sigma^+, J=0$ ) near 236 and 239 nm using three-dimensional ion imaging. *J. Chem. Phys.* **124**, 224324 (2006).

79. Hu, Q. J., Melville, T. C. & Hepburn, J. W. Threshold ion-pair production spectroscopy of HCl/DCl: Born–Oppenheimer breakdown in HCl and HCl[<sup>sup</sup> +] and dynamics of photoion-pair formation. *J. Chem. Phys.* **119**, 8938 (2003).
80. Drescher, M., Brockhinke, A., Böwering, N., Heinzmann, U. & Lefebvre-Brion, H. Rotationally resolved single-photon ionization of HCl and DCl. *J. Chem. Phys.* **99**, 2300 (1993).
81. Weiss, M. J., Lawrence, G. M. & Young, R. A. Photoelectron spectroscopy of HCl and DCl using molecular beams. *J. Chem. Phys.* **52**, 2867 (1970).
82. Douglas, A. E. & Greening, F. R. Electronic Spectra of HCl and HF. *Can. J. Phys.* **57**, 1650–1661 (1979).
83. Radziemski, L. J. & Kaufman, V. Wavelengths, Energy Levels, and Analysis of Neutral Atomic Chlorine (Cl i). *J. Opt. Soc. Am.* **59**, 424 (1969).
84. Kvaran, Á., Wang, H., Matthiasson, K., Bodi, A. & Jónsson, E. Two-dimensional (2+n) resonance enhanced multiphoton ionization of HCl: Photorupture channels via the F [<sup>sup</sup> 1]Δ[<sub>sub</sub> 2] Rydberg state and ab initio spectra. *J. Chem. Phys.* **129**, 164313 (2008).
85. van Dishoeck, E. F., van Hemert, M. C. & Dalgarno, A. Photodissociation processes in the HCl molecule. *J. Chem. Phys.* **77**, 3693–3702 (1982).
86. Sander, S. P. *et al.* *Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies evaluation number 15*. (Pasadena, CA: Jet Propulsion Laboratory, National Aeronautics and Space Administration, 2006).
87. Romand, J. Ultraviolet absorption of gaseous HCl, HBr, and HI in the Schumann region. *Ann Phys* **4**, 529–590 (1949).
88. Romand, J. & Vodar, B. Absorption spectra of gaseous hydrobromic and hydriodic acids in the Schumann region. *Compt Rend Acad Sci Paris* 238–240 (1948).
89. Myer, J. A. & Samson, J. A. R. Vacuum-Ultraviolet Absorption Cross Sections of CO, HCl, and ICN between 1050 and 2100 Å. *J. Chem. Phys.* **52**, 266–271 (1970).

90. Inn, E. C. Y. Absorption Coefficient of HCl in the Region 1400 to 2200 Å. *J. Atmospheric Sci.* **32**, 2375–2377 (1975).
91. Roxlo, C. & Mandl, A. Vacuum ultraviolet absorption cross sections for halogen containing molecules. *J. Appl. Phys.* **51**, 2969–2972 (1980).
92. Nee, J. B., Masako, S. & Lee, L. C. Quantitative photoabsorption and fluorescence study of HCl in vacuum. *J. Chem. Phys.* **85**, 719 (1986).
93. Bahou, M. *et al.* Absorption cross sections of HCl and DCl at 135–232 nanometers: Implications for photodissociation on Venus. *Astrophys. J. Lett.* **559**, L179 (2001).
94. Cheng, B.-M., Chung, C.-Y., Bahou, M., Lee, Y.-P. & Lee, L. C. Quantitative spectral analysis of HCl and DCl in 120–220 nm: Effects of singlet–triplet mixing. *J. Chem. Phys.* **117**, 4293–4298 (2002).
95. Vatsa, R. K. & Volpp, H.-R. Absorption cross-sections for some atmospherically important molecules at the H atom Lyman- $\alpha$  wavelength (121.567 nm). *Chem. Phys. Lett.* **340**, 289–295 (2001).
96. Mo, Y. *et al.* Mechanism of the ultraviolet photodissociation of chloroethylenes determined from the Doppler profiles, spatial anisotropy, and power dependence of the photofragments. *J. Chem. Phys.* **97**, 4815–4826 (1992).
97. Hanf, A., Läuter, A. & Volpp, H.-R. Absolute chlorine atom quantum yield measurements in the UV and VUV gas-phase laser photolysis of CCl<sub>4</sub>. *Chem. Phys. Lett.* **368**, 445–451 (2003).
98. Coxon, J. A. & Hajigeorgiou, P. G. Improved direct potential fit analyses for the ground electronic states of the hydrogen halides: HF/DF/TF, HCl/DCI/TCI, HBr/DBr/TBr and HI/DI/II. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **151**, 133–154 (2015).

## 7 Anhang

In diesem Anhang folgen Ergänzungen, die in der Arbeit der Übersichtlichkeit halber weggelassen wurden, aber für das vollständige Verständnis oder die Zusammenhänge sehr hilfreich sein können. Die Ergänzungen sind der Reihe nach aufgeführt.

### 7.1 Die Faltungsfunktion $h_{xyz}$ (zu Kap. 4.1)

Es folgt die vollständige Faltungsfunktion  $h_{xyz}$  am Bsp. der Auswertung von 3D Imaging Daten von  $\text{Cl}^+$ -Ionen mit zwei Geschwindigkeitsanteilen (A und B). Die Gleichung ist in zwei Blöcke unterteilt. Jeder Block besitzt die gesuchten Ergebnisparameter A bzw. B, beta1 bzw. beta2 und v1 bzw. v2. Gemeinsam haben die Blöcke die Konstanten Ax, A1, A2, w1, w2 und dx. Sie beschreiben die PSF (Gerätefunktion), sind also die Parameter, die bei der Anpassung einer Doppelgaußfunktion an die 3D-Imaging-Daten von  $\text{DCI}^+$ -Ionen entstehen. Ax differenziert zwischen der Z-Achse (Flugzeitachse bzw. Achse des elektrischen Feldvektors des Laserlichts) und der Y- und X-Achse.

y0

$$\begin{aligned}
 &+(8^*Ax^{10}*v1/((4^*Ax^{10}-beta1)^{(2^*10+1)}))*( \\
 &+(1^*A/(2^*v1))*(beta1/(4^*Ax)+1)-3^*A/(8^*Ax^{v1^3})*beta1*(-1^*dx*v1)^2*(A1*exp(-0.5*(x+-1^*dx*v1)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+-1^*dx*v1)^2/w2^2)) \\
 &+(1^*A/(2^*v1))*(beta1/(4^*Ax)+1)-3^*A/(8^*Ax^{v1^3})*beta1*(-0.9^*dx*v1)^2*(A1*exp(-0.5*(x+-0.9^*dx*v1)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+-0.9^*dx*v1)^2/w2^2)) \\
 &+(1^*A/(2^*v1))*(beta1/(4^*Ax)+1)-3^*A/(8^*Ax^{v1^3})*beta1*(-0.8^*dx*v1)^2*(A1*exp(-0.5*(x+-0.8^*dx*v1)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+-0.8^*dx*v1)^2/w2^2)) \\
 &+(1^*A/(2^*v1))*(beta1/(4^*Ax)+1)-3^*A/(8^*Ax^{v1^3})*beta1*(-0.7^*dx*v1)^2*(A1*exp(-0.5*(x+-0.7^*dx*v1)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+-0.7^*dx*v1)^2/w2^2)) \\
 &+(1^*A/(2^*v1))*(beta1/(4^*Ax)+1)-3^*A/(8^*Ax^{v1^3})*beta1*(-0.6^*dx*v1)^2*(A1*exp(-0.5*(x+-0.6^*dx*v1)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+-0.6^*dx*v1)^2/w2^2)) \\
 &+(1^*A/(2^*v1))*(beta1/(4^*Ax)+1)-3^*A/(8^*Ax^{v1^3})*beta1*(-0.5^*dx*v1)^2*(A1*exp(-0.5*(x+-0.5^*dx*v1)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+-0.5^*dx*v1)^2/w2^2)) \\
 &+(1^*A/(2^*v1))*(beta1/(4^*Ax)+1)-3^*A/(8^*Ax^{v1^3})*beta1*(-0.4^*dx*v1)^2*(A1*exp(-0.5*(x+-0.4^*dx*v1)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+-0.4^*dx*v1)^2/w2^2)) \\
 &+(1^*A/(2^*v1))*(beta1/(4^*Ax)+1)-3^*A/(8^*Ax^{v1^3})*beta1*(-0.3^*dx*v1)^2*(A1*exp(-0.5*(x+-0.3^*dx*v1)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+-0.3^*dx*v1)^2/w2^2)) \\
 &+(1^*A/(2^*v1))*(beta1/(4^*Ax)+1)-3^*A/(8^*Ax^{v1^3})*beta1*(-0.2^*dx*v1)^2*(A1*exp(-0.5*(x+-0.2^*dx*v1)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+-0.2^*dx*v1)^2/w2^2)) \\
 &+(1^*A/(2^*v1))*(beta1/(4^*Ax)+1)-3^*A/(8^*Ax^{v1^3})*beta1*(-0.1^*dx*v1)^2*(A1*exp(-0.5*(x+-0.1^*dx*v1)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+-0.1^*dx*v1)^2/w2^2)) \\
 &+(1^*A/(2^*v1))*(beta1/(4^*Ax)+1)-3^*A/(8^*Ax^{v1^3})*beta1*(0^*dx*v1)^2*(A1*exp(-0.5*(x+0^*dx*v1)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0^*dx*v1)^2/w2^2)) \\
 &+(1^*A/(2^*v1))*(beta1/(4^*Ax)+1)-3^*A/(8^*Ax^{v1^3})*beta1*(0.1^*dx*v1)^2*(A1*exp(-0.5*(x+0.1^*dx*v1)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.1^*dx*v1)^2/w2^2)) \\
 &+(1^*A/(2^*v1))*(beta1/(4^*Ax)+1)-3^*A/(8^*Ax^{v1^3})*beta1*(0.2^*dx*v1)^2*(A1*exp(-0.5*(x+0.2^*dx*v1)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.2^*dx*v1)^2/w2^2)) \\
 &+(1^*A/(2^*v1))*(beta1/(4^*Ax)+1)-3^*A/(8^*Ax^{v1^3})*beta1*(0.3^*dx*v1)^2*(A1*exp(-0.5*(x+0.3^*dx*v1)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.3^*dx*v1)^2/w2^2)) \\
 &+(1^*A/(2^*v1))*(beta1/(4^*Ax)+1)-3^*A/(8^*Ax^{v1^3})*beta1*(0.4^*dx*v1)^2*(A1*exp(-0.5*(x+0.4^*dx*v1)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.4^*dx*v1)^2/w2^2)) \\
 &+(1^*A/(2^*v1))*(beta1/(4^*Ax)+1)-3^*A/(8^*Ax^{v1^3})*beta1*(0.5^*dx*v1)^2*(A1*exp(-0.5*(x+0.5^*dx*v1)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.5^*dx*v1)^2/w2^2)) \\
 &+(1^*A/(2^*v1))*(beta1/(4^*Ax)+1)-3^*A/(8^*Ax^{v1^3})*beta1*(0.6^*dx*v1)^2*(A1*exp(-0.5*(x+0.6^*dx*v1)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.6^*dx*v1)^2/w2^2)) \\
 &+(1^*A/(2^*v1))*(beta1/(4^*Ax)+1)-3^*A/(8^*Ax^{v1^3})*beta1*(0.7^*dx*v1)^2*(A1*exp(-0.5*(x+0.7^*dx*v1)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.7^*dx*v1)^2/w2^2)) \\
 &+(1^*A/(2^*v1))*(beta1/(4^*Ax)+1)-3^*A/(8^*Ax^{v1^3})*beta1*(0.8^*dx*v1)^2*(A1*exp(-0.5*(x+0.8^*dx*v1)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.8^*dx*v1)^2/w2^2)) \\
 &+(1^*A/(2^*v1))*(beta1/(4^*Ax)+1)-3^*A/(8^*Ax^{v1^3})*beta1*(0.9^*dx*v1)^2*(A1*exp(-0.5*(x+0.9^*dx*v1)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.9^*dx*v1)^2/w2^2)) \\
 &+(1^*A/(2^*v1))*(beta1/(4^*Ax)+1)-3^*A/(8^*Ax^{v1^3})*beta1*(1^*dx*v1)^2*(A1*exp(-0.5*(x+1^*dx*v1)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+1^*dx*v1)^2/w2^2)) \\
 &+(8^*Ax^{16}*v2/((4^*Ax^{16}-beta2)^{(2^*16+1)}))*( \\
 &+(1^*B/(2^*v2))*(beta2/(4^*Ax)+1)-3^*B/(8^*Ax^{v2^3})*beta2*(-1^*dx*v2)^2*(A1*exp(-0.5*(x+-1^*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+-1^*dx*v2)^2/w2^2)) \\
 &+(1^*B/(2^*v2))*(beta2/(4^*Ax)+1)-3^*B/(8^*Ax^{v2^3})*beta2*(-0.9375^*dx*v2)^2*(A1*exp(-0.5*(x+-0.9375^*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+-0.9375^*dx*v2)^2/w2^2))
 \end{aligned}$$

```

+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(-0.875*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.875*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.875*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(-0.8125*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.8125*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.8125*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(-0.75*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.75*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.75*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(-0.6875*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.6875*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.6875*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(-0.625*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.625*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.625*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(-0.5625*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.5625*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.5625*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(-0.5*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.5*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.5*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(-0.4375*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.4375*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.4375*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(-0.375*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.375*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.375*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(-0.3125*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.3125*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.3125*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(-0.25*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.25*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.25*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(-0.1875*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.1875*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.1875*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(-0.125*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.125*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.125*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(-0.0625*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.0625*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.0625*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(0*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(0.0625*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.0625*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.0625*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(0.125*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.125*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.125*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(0.1875*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.1875*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.1875*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(0.25*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.25*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.25*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(0.3125*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.3125*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.3125*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(0.375*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.375*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.375*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(0.4375*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.4375*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.4375*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(0.5*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.5*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.5*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(0.5625*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.5625*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.5625*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(0.625*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.625*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.625*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(0.6875*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.6875*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.6875*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(0.75*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.75*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.75*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(0.8125*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.8125*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.8125*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(0.875*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.875*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.875*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(0.9375*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+0.9375*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+0.9375*dx*v2)^2/w2^2))
+(1*B/(2*v2)^(beta2/(4*Ax)+1)-3*B/(8*Ax*v2^3)*beta2*(1*dx*v2)^2)*(A1*exp(-0.5*(x+1*dx*v2)^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+1*dx*v2)^2/w2^2))

```

Die Funktion zeigt je Block eine von -1 bis 1 fortlaufende Zahl. Sie beschreibt das „Falten“ in numerischer Form. Die Schrittgröße dieser Zahl bzw. die Größe eines Blockes ist durch die zuvor evaluierte Geschwindigkeit  $v_1$  bzw.  $v_2$  gegeben. Die Größe der Funktion variiert mit der Zahl der Geschwindigkeitsanteile und besteht typischerweise aus nur einem Block für die Anpassung der Daten der  $\text{Cl}^-$ -Ionen, aus 3 bis 5 Blöcken für die Daten der  $\text{Cl}^+$ -Ionen und aus 10 Blöcken für die Daten der  $\text{D}^+$ -Ionen (Achtung: Nur 3 der 10 Blöcke sind variabel. Siehe Kap. 4.1). Die Erstellung der Anpassungsfunktion erfolgt mithilfe des folgenden MATLAB-Skripts:

## 7 Anhang

---

```
function fit_vorwaertsfaltung

% Es wird ein ASCII-File erstellt, der die Globale Fitfunktion
% für die von Michael Schiller erstellte 3D Vorwärtsfaltung enthält.
% Die Funktion kann z.B. mit dem Programm lab (von K.H. Gericke) verwendet werden.

% Die Textdatei wird unter der folgenden Adresse gespeichert:
Zielpfad = 'C:\Entfaltungsfitfunktionen\Globalfit.txt';
masse = input('Welche atomare Masse soll gefittet werden: (z.B. 2 für D+)');
a = input('Wie viele Geschwindigkeitsverteilungen soll es geben? (max. 10) ');

% Prüfung der Eingabe:
if a > 10, a = 10; disp('a = 10'); end
disp('Fang mit der kleinsten Geschwindigkeit an!');
for n = 1:a
    b(n) = input(['Geschwindigkeit #', num2str(n), ' bitte: ']);
    b(n) = floor(b(n)/(25.1*35/masse)+1);
% Die 25.1 beschreibt die Nähe der summierten Funktionen der Faltung.
% Je größer diese Zahl ist, desto näher rücken die Funktionen zusammen.
end

c = {'v1','v2','v3','v4','v5','v6','v7','v8','v9','v10'};
d = {'beta1','beta2','beta3','beta4','beta5','beta6','beta7','beta8','beta9','beta10'};
f = {'A','B','C','D','E','F','G','H','I','J'};

zeile1 = 'y0\n';
for flz = 1 : a

zeile2{flz} = strcat('+(8*Ax*', num2str(b(flz)), '*', c{flz}, '/((4*Ax*', num2str(b(flz)), '-
', d{flz}, ')*(2*', num2str(b(flz)), '+1)))*(\n');
for flz2 = 1 : 2*b(flz)+1

zeile3{flz, flz2} = strcat('(1*', f{flz}, '/(2*', c{flz}, ')*(', d{flz}, '/(4*Ax)+1)-
3*', f{flz}, '/(8*Ax*', c{flz}, '^3)*', d{flz}, '*(', num2str(-1+(flz2-
1)/b(flz)), '*dx*', c{flz}, ')^2)*(A1*exp(-0.5*(x+', num2str(-1+(flz2-
1)/b(flz)), '*dx*', c{flz}, ')^2/w1^2)+A2*exp(-0.5*(x+', num2str(-1+(flz2-
1)/b(flz)), '*dx*', c{flz}, ')^2/w2^2))\n');
end
end

zeile4 = ')\n';

% Print to file:
fid = fopen(Zielpfad, 'wt');
fprintf(fid, zeile1);

for n = 1:a
    fprintf(fid, zeile2{n});

for m = 1:2*b(n)+1
    fprintf(fid, zeile3{n,m});
end

fprintf(fid, zeile4);
end

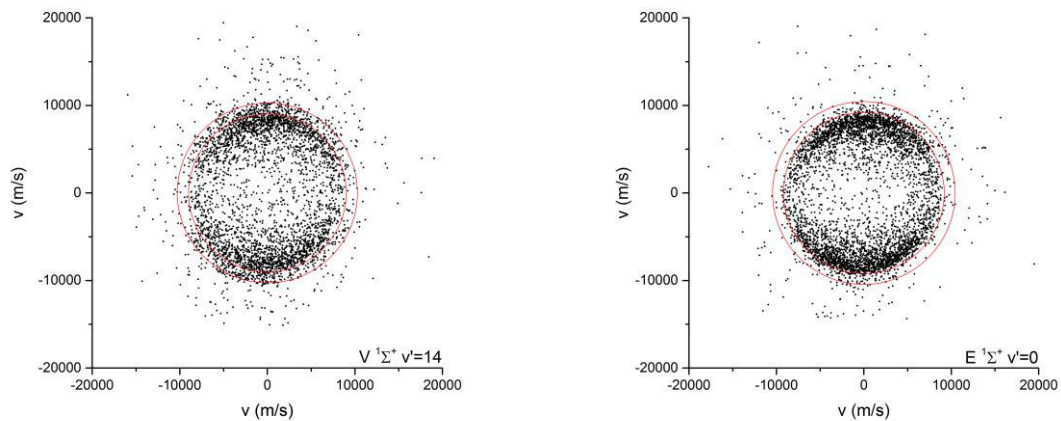
fclose(fid);
disp('Schon fertig!');

end
```

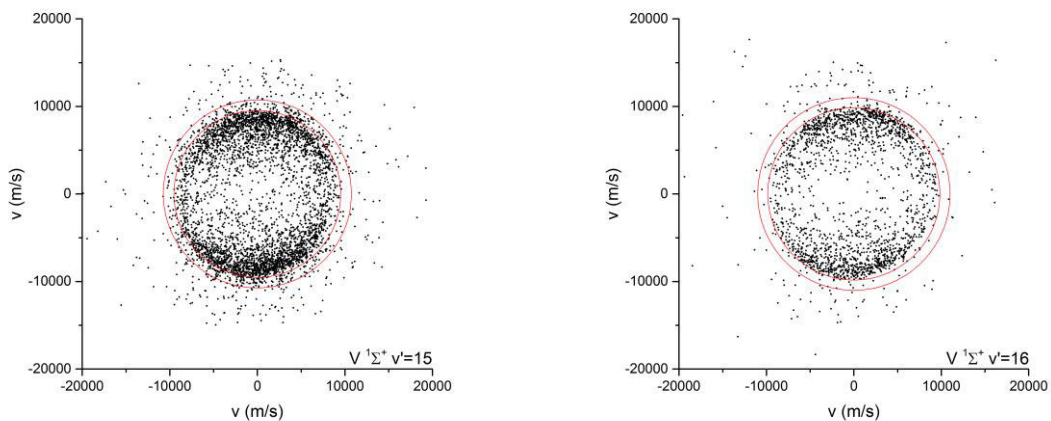


### 7.2 Abbildungen zu den Geschwindigkeitsverteilungen der D<sup>+</sup>-Ionen (zu Kap. 4.3.1)

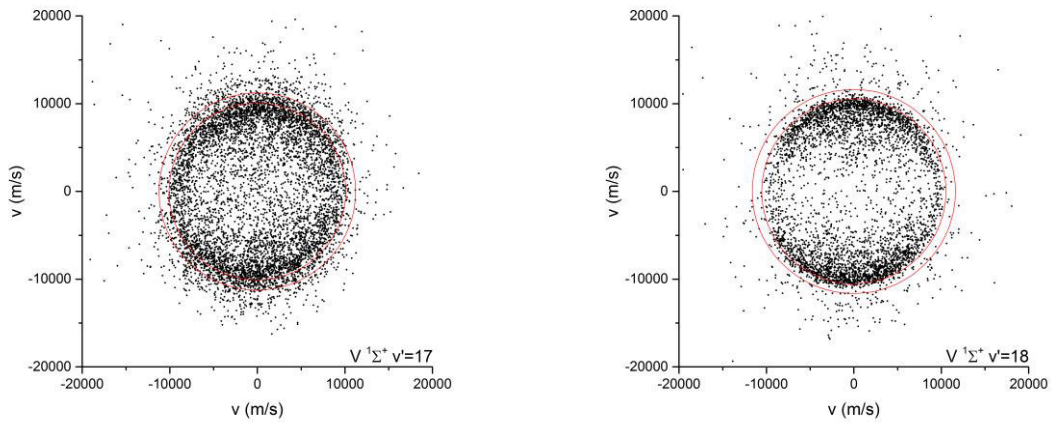
Es folgen die Meridianprojektionen der Geschwindigkeitsvektoren der D<sup>+</sup>-Ionen. In den Abbildungen wird jeweils der Term des resonanten zweiphotonenangeregten Zwischenzustandes genannt. Die eingefügten roten Kreise entsprechen der theoretischen Ionengeschwindigkeit der Zerfallskanäle D-I (innen) und D-II (außen).



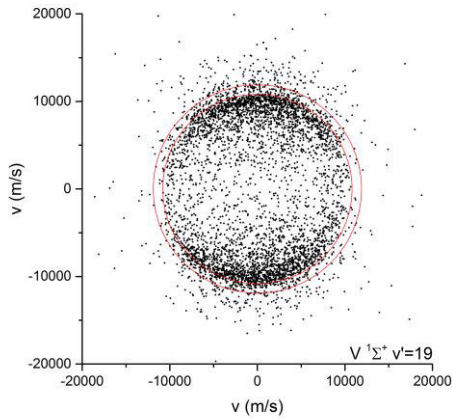
**Abb. 7.2.1:** Meridianprojektion der D<sup>+</sup>-Geschwindigkeitsvektoren aus der (2+1)-REMPI von DCl. a) links: Anregung via V(14) @238.841 nm. b) rechts: Anregung via E(0) @238.240 nm.



**Abb. 7.2.2:** Meridianprojektion der D<sup>+</sup>-Geschwindigkeitsvektoren aus der (2+1)-REMPI von DCl. a) links: Anregung via V(15) @237.251 nm. b) rechts: Anregung via V(16) @236.231 nm.



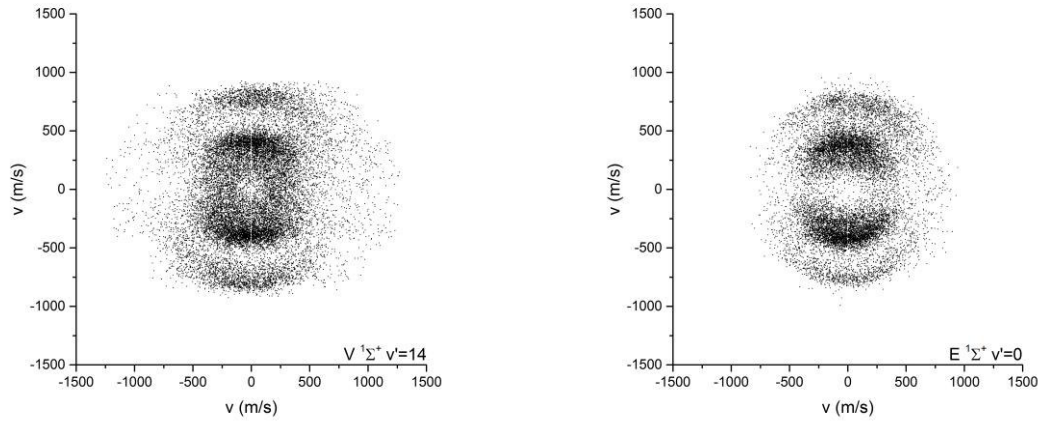
**Abb. 7.2.3:** Meridianprojektion der  $D^+$ -Geschwindigkeitsvektoren aus der (2+1)-REMPI von DCl. a) links: Anregung via V(17) @235.425 nm. b) rechts: Anregung via V(18) @233.975 nm.



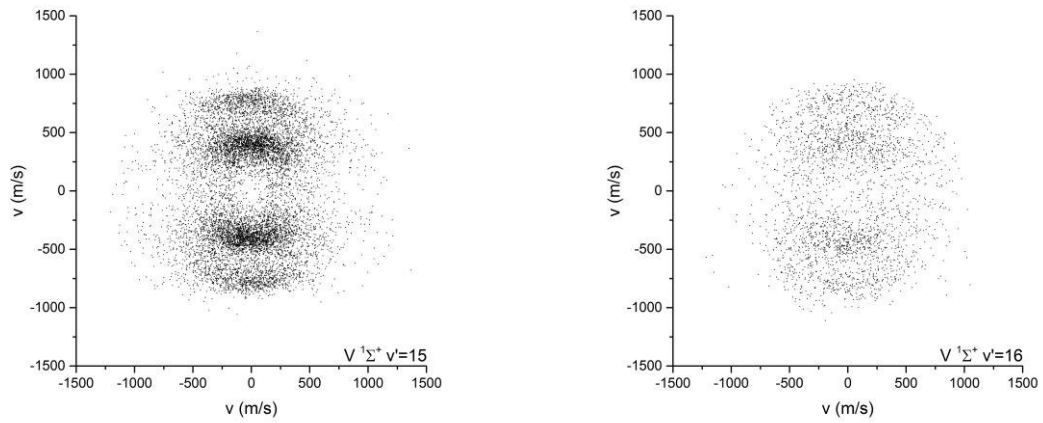
**Abb. 7.2.4:** Meridianprojektion der  $D^+$ -Geschwindigkeitsvektoren aus der (2+1)-REMPI von DCl. Anregung via V(19) @232.981 nm.

### 7.3 Abbildungen zu den Geschwindigkeitsverteilungen der $Cl^+$ -Ionen (zu Kap. 4.3.2)

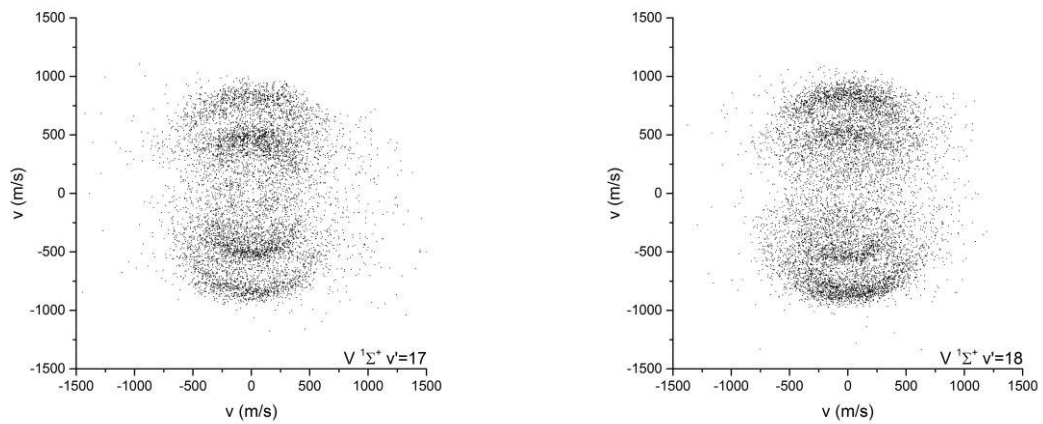
Es folgen die Meridianprojektionen der Geschwindigkeitsvektoren der  $Cl^+$ -Ionen aus der (2+1)-REMPI von DCl. In den Abbildungen wird jeweils der Term des resonanten zweiphotonenangeregten Zwischenzustandes genannt. Das letzte Bild zeigt die  $Cl^+$ -Dissoziationsgeschwindigkeiten aller Anregungsübergänge in gestapelter Form.



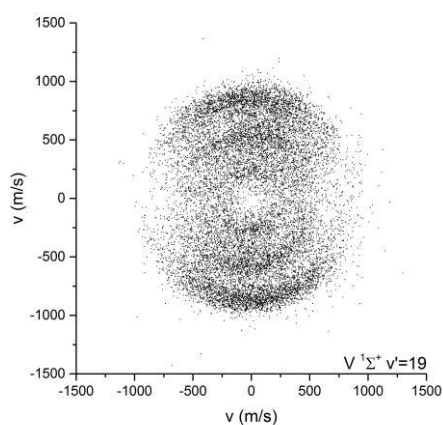
**Abb. 7.3.1:** Meridianprojektion der  $\text{Cl}^+$ -Geschwindigkeitsvektoren aus der (2+1)-REMPI von DCl. a) links: Anregung via V(14) @238.841 nm. b) rechts: Anregung via E(0) @238.240 nm.



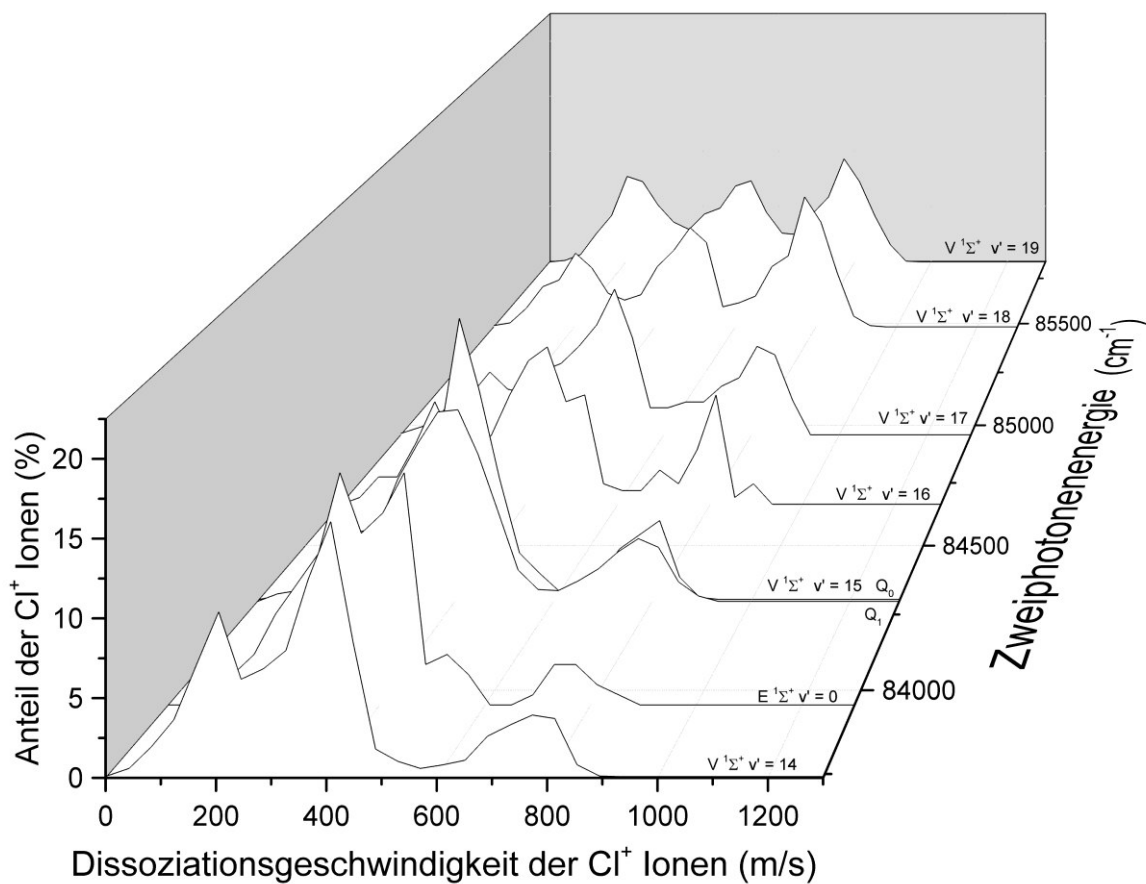
**Abb. 7.3.2:** Meridianprojektion der  $\text{Cl}^+$ -Geschwindigkeitsvektoren aus der (2+1)-REMPI von DCl. a) links: Anregung via V(15) @237.251 nm. b) rechts: Anregung via V(16) @236.231 nm.



**Abb. 7.3.3:** Meridianprojektion der  $\text{Cl}^+$ -Geschwindigkeitsvektoren aus der (2+1)-REMPI von DCl. a) links: Anregung via V(17) @235.425 nm. b) rechts: Anregung via V(18) @233.975 nm.



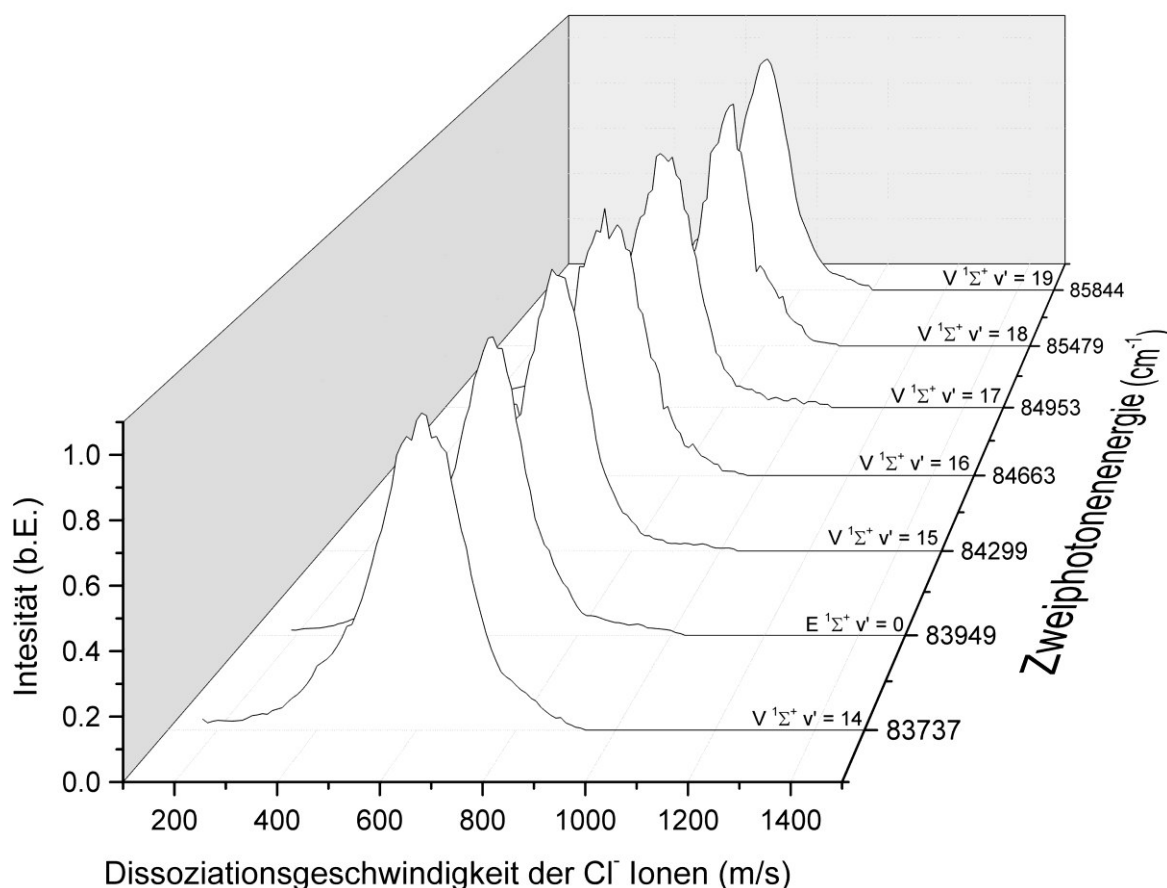
**Abb. 7.3.4:** Meridianprojektion der Cl<sup>+</sup>-Geschwindigkeitsvektoren aus der (2+1)-REMPI von DCl. Anregung via V(19) @232.981 nm.



**Abb. 7.3.5:** Wasserfalldiagramm der normierten Cl<sup>+</sup>-Geschwindigkeitsverteilungen aus der (2+1)-REMPI von DCl in Abhängigkeit der Zweiphotonenenergie.

### 7.4 Vergleich der Geschwindigkeitsverteilung der Cl<sup>-</sup>-Ionen (zu Kap. 4.3.3)

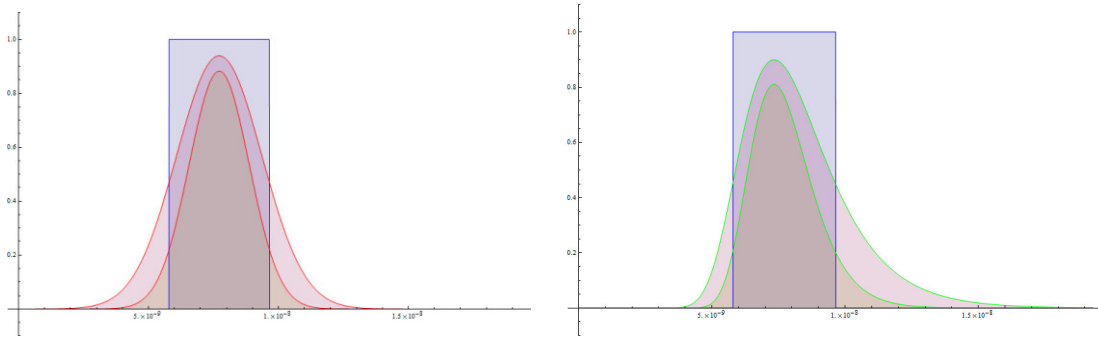
Es folgt eine Zusammenstellung der Geschwindigkeitsverteilungen der Cl<sup>-</sup>-Ionen aus der Dissoziation des DCI-Moleküls über den Ionenpaarkanal  $V^1\Sigma^+$ . Die Maxima der Verteilungen verlagern sich von etwa 590 m/s ( $V^1\Sigma^+$ ,  $v'=14$ ) zu 680 m/s ( $V^1\Sigma^+$ ,  $v'=19$ ).



**Abb. 7.4.1:** Wasserfalldiagramm der normierten Cl<sup>-</sup>-Geschwindigkeitsverteilungen aus der (2+1)-REMPI von DCI in Abhängigkeit der Zweiphotonenenergie.

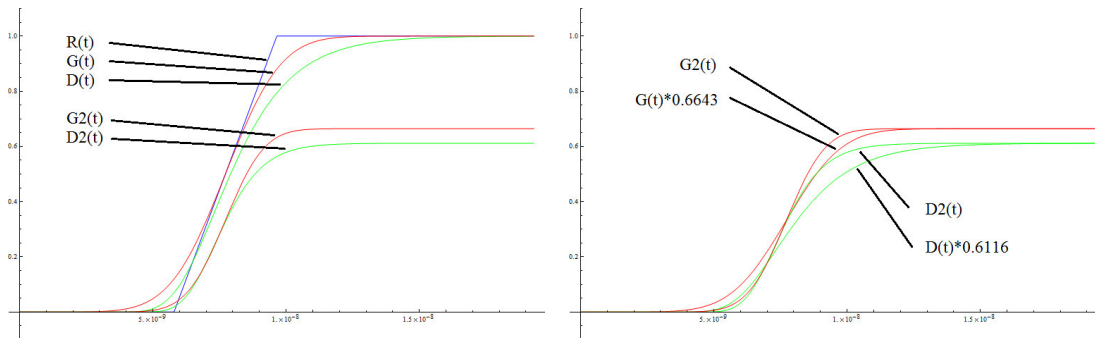
### 7.5 Mathematische Beschreibung der (2+1)-REMPI – Kinetik (zu Kap. 4.5)

Die Lösung der kinetischen Gleichungen ist für den Fall der (1+1)- und der (2+2)-resonanzverstärkten Multiphotonenionisationskinetik analytisch möglich. Bei der (2+1)-REMPI unterscheiden sich die Photonenpulse der Anregung und der Ionisation, sodass die Berechnung der Konzentration des angeregten Zustandes nur mithilfe einer Näherung gelingt. Diese wird im Folgenden anhand dreier zeitlicher Laserpulsformen (Gaußpuls  $\equiv g(t)$ , Doppel exponentialpuls  $\equiv d(t)$  und Rechteckpuls  $\equiv r(t)$ ) beschrieben.



**Abb. 7.5.1:** a) links: Zeitlicher Verlauf eines Rechteck-Laserpulses (blau) im Vergleich mit einem gaußförmigen Puls (rot, groß) und dem quadrierten gaußförmigen Puls (rot, klein). b) rechts: Zeitlicher Verlauf eines Rechteck-Laserpulses (blau) im Vergleich mit einem doppel exponentialförmigen Puls (grün, groß) und dem quadrierten doppel exponentialförmigen Puls (grün, klein).

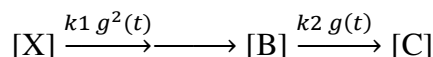
Die linke Abbildung zeigt den Vergleich zwischen  $r(t)$ ,  $g(t)$  und  $g^2(t)$ . Die rechte Abbildung vergleicht  $r(t)$  mit  $d(t)$  und  $d^2(t)$ . Die Integrale  $R(t)$ ,  $G(t)$  und  $D(t)$  sowie  $G_2(t) = \int g^2(t) dt$  und  $D_2(t) = \int d^2(t) dt$  zeigen den folgenden Verlauf:



**Abb. 7.5.2:** a) links: Zeitlicher Verlauf des normierten und integrierten Rechteck-Laserpulses (blau,  $R(t)$ ) im Vergleich mit den Integralen des gaußförmigen Pulses (rot,  $G(t)$ ), des quadrierten gaußförmigen Pulses (rot,  $G_2(t)$ ), eines doppel exponentialförmigen Pulses (grün,  $D(t)$ ) und des quadrierten doppel exponentialförmigen Pulses (grün,  $D_2(t)$ ). b) rechts: Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Integrale eines quadrierten gaußförmigen Pulses (rot,  $G_2(t)$ ) mit einem reduzierten, gaußförmigen Puls (rot,  $G(t) \cdot 0.6643$ ), bzw. Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Integrale eines quadrierten doppel exponentialförmigen Pulses (grün,  $D_2(t)$ ) mit einem reduzierten, doppel exponentialförmigen Puls (grün,  $D(t) \cdot 0.6116$ ).

Die Integrale der quadrierten Laserpulse zeigen die Abnahme der Photonenzahlen um die Faktoren  $0.6643 = G_2(\infty)$  bzw.  $0.6116 = D_2(\infty)$ . In der rechten Abbildung werden  $G_2(t)$  und  $D_2(t)$  jeweils mit den reduzierten Integralen  $G(t) \cdot 0.6643$  und  $D(t) \cdot 0.6116$  verglichen.

Die dazugehörige Reaktion lautet:



Die kinetische Gleichung

$$d[X] / dt = -k_1 g^2(t) [X] \quad (I)$$

beschreibt den Abbau von [X] und besitzt die Lösung  $[X] = [X_0] e^{-k_1 G_2(t)}$ . Die Bildung des angeregten Zustandes [B] wird über

$$d[B] / dt = k_1 g^2(t) [X] - k_2 g(t) [B] \quad (II)$$

beschrieben. Die Lösung des homogenen Teils der DGL lautet  $[B] = c(t) \cdot e^{-k_2 G(t)}$ , wobei  $c(t)$  für die Lösung der vollständigen inhomogenen DGL noch zu bestimmen ist. Mit der Produktregel beinhaltenden Ableitung der Teillösung von [B] mit

$$d[B] / dt = -k_2 g(t) e^{-k_2 G(t)} \cdot c(t) + e^{-k_2 G(t)} \cdot c'(t) \quad (III)$$

folgt über den Vergleich mit (II):

$$c'(t) = k_1 g^2(t) [X] \cdot e^{k_2 G(t)} = [X_0] k_1 g^2(t) e^{-k_1 G_2(t) + k_2 G(t)} \quad (IV)$$

$c'(t)$  wird mit der vereinfachten Annahme  $G(t) \cdot 0.6643 = G_2(t)$  in die integrierbare Form

$$c'(t) = [X_0] k_1 g^2(t) e^{(-k_1 + k_2/0.6643) G_2(t)} \quad (V)$$

überführt. Das Integral von  $c'(t)$  ist

$$c(t) = [X_0] k_1 / (-k_1 + k_2 / 0.6643) \cdot (e^{(-k_1 + k_2/0.6643) G_2(t)} - 1) \quad (VI)$$

und die Lösung für [B] lautet damit:

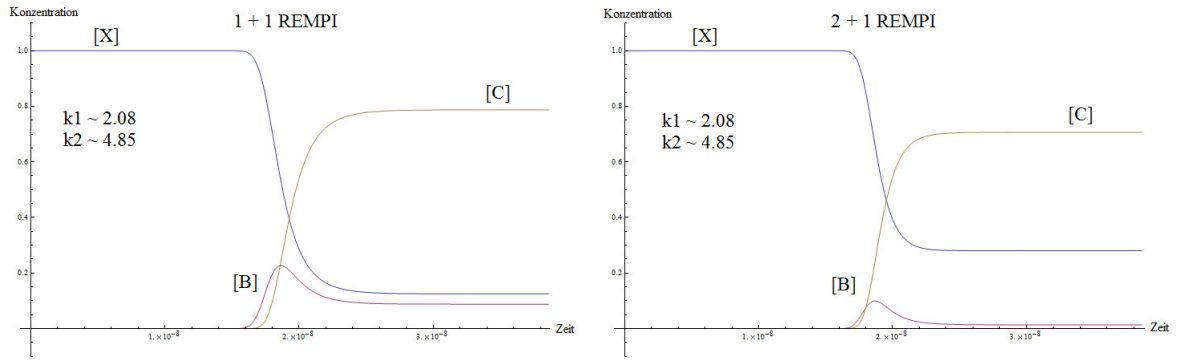
$$[B] = e^{-k_2 G(t)} \cdot [X_0] k_1 / (-k_1 + k_2 / 0.6643) \cdot (e^{(-k_1 + k_2/0.6643) G_2(t)} - 1) \quad (VII)$$

Bei der Verwendung von Doppelsexponentialfunktionen wird [B] zu:

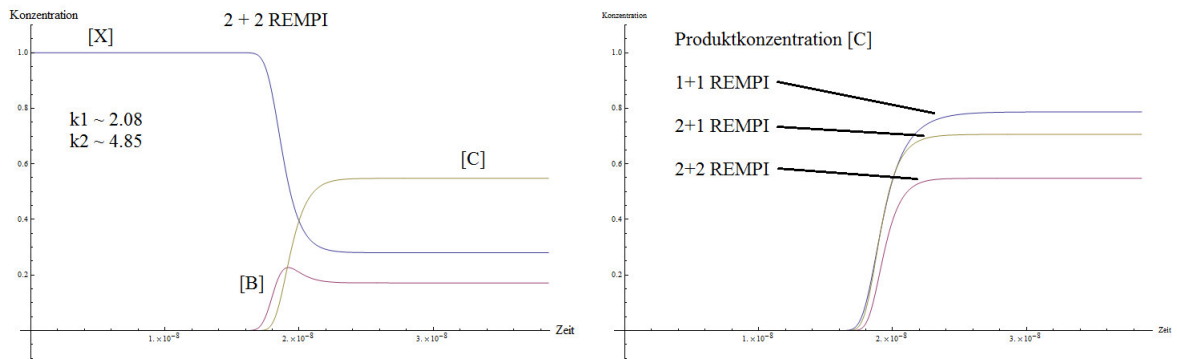
$$[B] = e^{-k_2 D(t)} \cdot [X_0] k_1 / (-k_1 + k_2 / 0.6116) \cdot (e^{(-k_1 + k_2/0.6116) D_2(t)} - 1) \quad (VIII)$$

Die Produktkonzentration ist  $[C] = [X_0] - [X] - [B]$ .

In den folgenden Abbildungen wird der Konzentrationsverlauf der verschiedenen Ionisationsmethoden durch Anregung mit Doppelsexponentialpulsformen dargestellt. Die (2+1) resonanzverstärkte Multiphotonenionisation beschreibt den im Experiment stattfindenden Anregungs- und Ionisationsvorgang für die Erzeugung der Ionenpaare  $D^+$  und  $Cl^-$ .



**Abb. 7.5.3:** Konzentrationsverlauf der (1+1)-REMPI (links) und (2+1)-REMPI (rechts) mit doppel-exponentialförmigen Laserpulsen.



**Abb. 7.5.4:** a) links: Konzentrationsverlauf der (2+2)-REMPI mit doppel-exponentialförmigen Laserpulsen. b) rechts: Vergleich der Produktkonzentrationen [C] aus der REMPI mittels 2, 3 und 4 Photonen.

### 7.6 Numerische Berechnung des Einflusses der Lebensdauer des Zwischenzustandes B $^1\Sigma^+$ (zu Kap. 4.5.1)

Der Einfluss des radiativen Abbaus des zweiphotonenangeregten Zwischenzustandes B  $^1\Sigma^+$  wird mithilfe einer numerischen Rechnung ermittelt. Der mit dem Programm MATLAB<sup>®</sup> durchgeführte Programmcode wird im Folgenden durch textliche und bildliche Ergänzung dargestellt. Der in Kapitel 4.5.1 definierte Wert  $x_\tau$  nimmt mit  $N_{hv}$  zu und konvergiert gegen 1, sobald die Absorption des dritten Photons gesättigt ist. Für kleine Laserpulsenergien konvergiert  $x_\tau$  gegen 0.5780, wenn die Beschreibung des zeitlichen Laserpulsverlaufs mit einer Doppel-exponentialform erfolgt.



```

function Kinetics6

% Die analytischen, kinetischen Funktionen der (2+1-REMPI.
% Untersucht wird der Einfluss der Fluoreszenz von B auf die Zahl der gemessenen Ionen C.
% Beispielkonstanten von M. Poretskiy und A. Chichinin [Rev. Sci. Instrum. 87, 23107 (2016)]

% Zugrunde liegende Kinetik:
% d[X]/dt = -s2*phi^2*[X]
% d[B]/dt = s2*phi^2*[X] - s3*phi*[B] - kr*[B]
% d[C]/dt = s3*phi*[B]
% d[A]/dt = kr*[B]

%%% Tabelle von NC mit verschiedenen Energien erstellen?:
tabelle = 0; % 0 = keine Tabelle; 1 = Tabelle;
TableSize = 10; % Wenn TableSize ungerade ist, dann ist 1µJ Teil der Tabelle.
anf = -0.15; % E [µJ] = 10^anf
ende = 0.65; % E [µJ] = 10^ende
%%%

% Gauss (1) oder Extrempulse (2) ?
puls = 2;

% Energie:
E_mcJ = 0.2; % Energie in µJ

%%%%% ACHSEN:
% t-Richtung: [s]
x_start=-20;
x_ende=-x_start;
x_sg = 0.1; % Schrittgröße
x_mitte=-x_start/x_sg+1;
t1 = x_start:x_sg:x_ende; % [ns]
t1 = 10^-9.*t1; % [s]
sg = x_sg*10^-9; % [s] Schrittgröße für t
%%%%%

step=0.01; % Schrittgröße für r und x
%%%%%
% r-Richtung: [cm]
zr = 0.01; % [cm]
r1 = 0: step*zr : 1*zr;
sgr=step*zr;
% x-Richtung: [cm]
zx = 8; % [cm]
x1 = -1*zx : step*zx : 1*zx;
sgx=step*zx;
%%%%% ENDE ACHSEN

% Absorptionsquerschnitte:
s2 = 3.2*10^-49; % s2 = 3.2*10^-49; % [cm^4 s^1]
s3 = 1.2*10^-16; % s3 = 1.2*10^-16; % [cm^2]

% Tau:
tau = 3*10^-9; % [s] Lifetime B
kr = 1/tau; % [1/s] Fluoreszenzrate

% Ascii-Erstellen für verschiedene Energien:
if tabelle == 0;
    TableSize = 1;
end
for dE = 1:TableSize; % 10 Werte aus C(ohne fl) und C(mit fl) bei verschiedenen E.
if tabelle == 0;
    expo = log10(E_mcJ);
else
    expo = anf:(ende-anf)/(TableSize-1):ende;
end

E_mcJ = 10^(expo(dE));
% Nhv 6140*1.178*10^12 ~ 6.14 mJ Puls.
Nhv = E_mcJ*1.178*10^12; % 1.178*10^12 Photonen bei 1 µJ und 234 nm.

%%%%% DIE KONSTANTEN:
delta_t = 3.86*10^-9; % [s] Pulsbreite, gemessen von Chichinin
x0 = 3.4*10^12; % [1/cm^3] D35Cl(J=0) Moleküle pro cm^3. 3.4 (Chichinin, HCl)
0.24 (Schiller)
fa(1)=0.6642;fa(2)=0.6116;

```

## 7 Anhang

```

A = fa(puls); % [ohne Einheit] Faktorieller Unterschied zw. Puls und Puls^2.
r0 = 0.0031; % [cm] aus  $r_L$  berechnete Verteilung  $DC1^+$  senkrecht zur
Anregungsrichtung.
lambda = 234*10^-7; % [cm] verwendete Wellenlänge
%%%% ENDE KONSTANTEN

% Verteilung:
[r,x,t] = meshgrid(r1,x1,t1);
phi = Nhv.*puls1(t)./delta_t./pi.*2.*exp(-
2.*r.^2./(r0.^2.*(1+(lambda.*x./(pi.*r0.^2)).^2)))./...
(r0.^2.*(1+(lambda.*x./(pi.*r0.^2)).^2)));

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Xcs0 = x0.*exp(sg.*cumsum(-s2.*phi.^2,3));
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Bcs0 = x0.*sg.*cumsum(s2.*phi.^2.*exp(sg.*cumsum(-s2.*phi.^2,3)),3);
% Konz. B ohne Rx. zu C, ohne Rx. zu A (f1)
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Bcs1 = x0.*s2.*exp(-s3.*sg.*cumsum(phi,3)).*sg.*cumsum(phi.^2.*exp(s3.*sg.*cumsum(phi,3)-...
s2.*sg.*cumsum(phi.^2,3)),3);
% Konz. B mit Rx. zu C, ohne Rx. zu A (f1)
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Bcs3 = x0.*s2.*exp(-s3.*sg.*cumsum(phi,3)).*exp(-kr.*t).*...
sg.*cumsum(phi.^2.*exp(s3.*sg.*cumsum(phi,3)-s2.*sg.*cumsum(phi.^2,3)).*exp(kr.*t),3);
% Konz. B mit Rx. zu C, ohne Rx. zu A (f1)
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Ccs1 = x0.*s2.*s3.*sg.*cumsum(phi.*exp(-s3.*sg.*cumsum(phi,3)).*exp(0).*...
sg.*cumsum(phi.^2.*exp(s3.*sg.*cumsum(phi,3)-s2.*sg.*cumsum(phi.^2,3)).*exp(0),3),3);
% Konz. C ohne Rx. zu A (f1)
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Ccs3 = x0.*s2.*s3.*sg.*cumsum(phi.*exp(-s3.*sg.*cumsum(phi,3)).*exp(-kr.*t).*...
sg.*cumsum(phi.^2.*exp(s3.*sg.*cumsum(phi,3)-s2.*sg.*cumsum(phi.^2,3)).*exp(kr.*t),3),3);
% Konz. C mit Rx. zu A (f1)
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Acs3 = x0.*s2.*kr.*sg.*cumsum(exp(-s3.*sg.*cumsum(phi,3)).*exp(-kr.*t).*...
sg.*cumsum(phi.^2.*exp(s3.*sg.*cumsum(phi,3)-s2.*sg.*cumsum(phi.^2,3)).*exp(kr.*t),3),3);
% Konz. A

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% INTEGRATION dr dx %%%%%%%%%
%% Integration über 2 pi r dr dx. Aus 3D Matrix wird ein Vektor.
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Xcs0r=2*pi*r.*Xcs0;
Bcs0r=2*pi*r.*Bcs0;
Bcs1r =2*pi*r.*Bcs1;
Bcs3r=2*pi*r.*Bcs3;
Ccs1r=2*pi*r.*Ccs1;
Ccs3r=2*pi*r.*Ccs3;
Acs3r=2*pi*r.*Acs3;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

suX=sum(sum(Xcs0r))*step*zr*step*zx;
for n = 1:numel(t1);X0(n)=suX(1,1,n);end
suX=sum(sum(Bcs0r))*step*zr*step*zx;
for n = 1:numel(t1);B0(n)=suX(1,1,n);end
suX=sum(sum(Bcs1r))*step*zr*step*zx;
for n = 1:numel(t1);B1(n)=suX(1,1,n);end
suX=sum(sum(Bcs3r))*step*zr*step*zx;
for n = 1:numel(t1);B3(n)=suX(1,1,n);end
suX=sum(sum(Ccs1r))*step*zr*step*zx;
for n = 1:numel(t1);C1(n)=suX(1,1,n);end
suX=sum(sum(Ccs3r))*step*zr*step*zx;
for n = 1:numel(t1);C3(n)=suX(1,1,n);end
suX=sum(sum(Acs3r))*step*zr*step*zx;
for n = 1:numel(t1);A3(n)=suX(1,1,n);end

W=delta_t;
BCmix1 = (B0+C1)./2-sqrt(((B0-C1)./2).^2+W); % Darstellungskorrektur phi zu hohen Energien
BCmix3 = (B0+C3)./2-sqrt(((B0-C3)./2).^2+W); % wegen num. Überbewertung der exp(-x^2)

CNhv(dE,1:7) = [E_mcJ C1(end) C3(end) C3(end)/C1(end) B0(end) BCmix1(end) BCmix3(end)];
end % Ende der for-Schleife (Erstellung der Tabelle)

%%%% Ergebnisse: %%%%
[r,x]=meshgrid(r1,x1);
rhi = 1.0.*Nhv.*1./pi.*2.*exp(-2.*r.^2./(r0.^2.*(1+(lambda.*x./(pi.*r0.^2)).^2)))./...
(r0.^2.*(1+(lambda.*x./(pi.*r0.^2)).^2)));

```

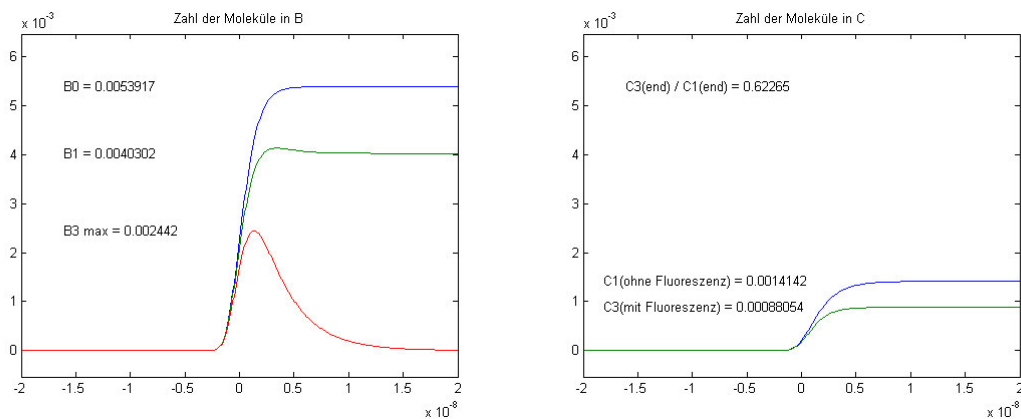
```

%% Normierung prüfen: Integral = 1 (?)
ko1 = sum(sum(2*pi*r.*rhi))*sgr*step./Nhv;
ko2 = sum(sum(2*pi*r.*rhi.^2))*sgx*sgr./Nhv.^2./(pi/lambda);
ko2 = sum(sum(2*pi*r.*rhi.^3))*sgx*sgr./Nhv.^3./(2/(3*r0^2*lambda));
ko4 = sum(sum(2*pi*r.*rhi.^4))*sgx*sgr./Nhv.^4./(3/(4*r0^4*lambda*pi));
% Die Abweichungen von 1 sind < 5%.

figure(1)
plot(t1,B0,t1,B1,t1,B3);
title('Zahl der Moleküle in B');
text(t1(floor(numel(t1)/10)),B0(end),['B0 = ',num2str(B0(end))],'HorizontalAlignment','left');
text(t1(floor(numel(t1)/10)),B1(end),['B1 = ',num2str(B1(end))],'HorizontalAlignment','left');
text(t1(floor(numel(t1)/10)),max(B3),['B3 max = ',num2str(max(B3))],'HorizontalAlignment','left');
axis([-2*10^-8,2*10^-8,-0.1*B0(end),1.2*B0(end)])

figure(2)
plot(t1,C1,t1,C3);
title('Zahl der Moleküle in C');
text(t1(floor(numel(t1)/20)),C1(end),['C1(ohne Fluoreszenz) = ',num2str(C1(end))],'HorizontalAlignment','left');
text(t1(floor(numel(t1)/20)),C3(end),['C3(mit Fluoreszenz) = ',num2str(C3(end))],'HorizontalAlignment','left');
text(t1(floor(numel(t1)/10)),B0(end),['C3(end) / C1(end) = ',num2str(C3(end)/C1(end))],'HorizontalAlignment','left');
axis([-2*10^-8,2*10^-8,-0.1*B0(end),1.2*B0(end)])

```



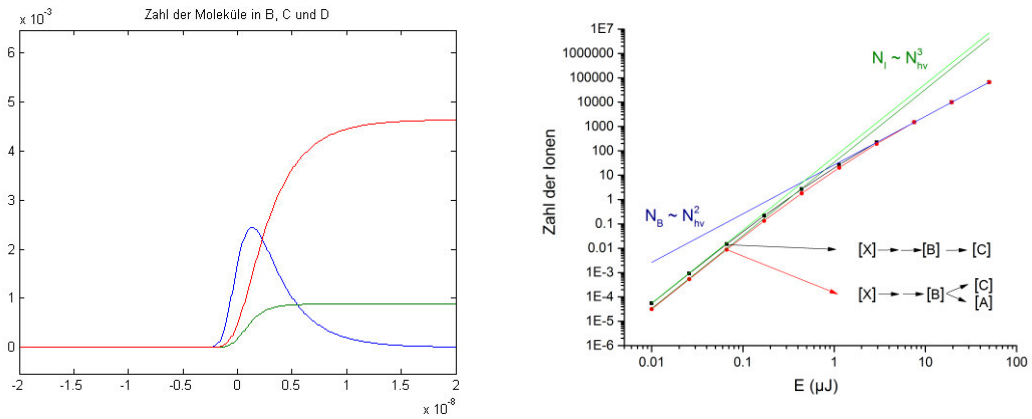
**Abb. 7.6.1:** a) links: Vergleich der Konzentrationsverläufe des Zwischenzustandes [B]: ohne Abbau zu [C] oder [A] (B0, blau), mit Abbau zu [C] ohne Abbau zu [A] (B1, grün), mit Abbau zu [C] und Fluoreszenz zu [A] (B3, rot). b) rechts: Vergleich der Konzentrationsverläufe des ionischen Produktes [C], ohne dass [B] zu [A] fluoresziert (C1, blau) und mit gleichzeitiger Fluoreszenz von [B] zu [A] (C3, grün).

```

figure(3)
plot(t1,B3,t1,C3,t1,A3);
title('Zahl der Moleküle in B, C und D');
axis([-2*10^-8,2*10^-8,-0.1*B0(end),1.2*B0(end)])

if tabelle == 1; % Darstellung, falls in Abhängigkeit der Energie Nhv.
figure(5)
loglog(CNhv(:,1),CNhv(:,7),'-s');
hold on
loglog(CNhv(:,1),CNhv(:,6))
loglog(CNhv(:,1),CNhv(:,5))
hold off
end

```



**Abb. 7.6.2:** a) links: Zahl der Moleküle, die durch (2+1)-REMPI gleichzeitig in die Zustände B (blau), C (grün) und A (rot) gebildet werden. b) rechts: Doppellogarithmische Darstellung der Zahl der Ionen, die durch (2+1)-REMPI erzeugt werden. Die schwarzen Punkte beschreiben die Ionenzahlen C, die ohne Fluoreszenz von [B] zu [A] erzeugt werden. Die roten Datenpunkte beschreiben die reduzierten Ionenzahlen C, die gleichzeitig mit A, durch Fluoreszenz von [B] zu [A] erzeugt werden. Die blaue und grünen Geraden beschreiben die über Gleichung 4.5.3 und 4.5.4 definierten Ionenzahlen bei kleinen bzw. großen Laserpulsenergien.

```
% Serie von Chichinin:
NB = x0 * 0.25*s2*Nhv^2/delta_t/lambda;
NC = x0 * 5/36*2/3/pi*s2*s3*Nhv^3/delta_t/lambda/r0^2;

disp(['Durch die Fluoreszenz von B mit tau = ',num2str(tau*10^9),' ns',char(10),'ist die Zahl
der Ionen C bei kleinen Energien um den Faktor ',num2str(CNhv(1,7)/CNhv(1,6)),'
verkleinert.'])

% Ascii schreiben im akt. Ordner.
if tabelle == 1;
dlmwrite('ZPE.dat',CNhv);
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Pulsform %%%%%%%%%%%%%%%
function m1=puls1(t)
switch puls
case 1
m1 = sqrt(log(16)/pi)*exp(-1*log(16).*t.^2/delta_t^2); % gaussian
case 2
m1 = 2.446386*exp(-1.*exp(-2.446386*t/delta_t)).*exp(-2.446386*t/delta_t); %
doppelexp.
end
end

end % ENDE function Kinetics6
```

### 8 Danksagung

Einen paar Dankesworte möchte ich einigen Personen zukommen lassen, die mich während meiner Promotionszeit besonders unterstützt haben. Als Erstes danke ich Charly Gericke für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die Möglichkeit in diesem interessanten Forschungsbereich arbeiten zu können. Nicht zu vergessen sind die zahlreichen, hilfreichen Diskussionen wissenschaftlicher und auch nichtwissenschaftlicher Art. Ein besonderer Dank geht auch an Christof Maul für die vielen kleinen und großen Tipps, für Diskussionen und Erklärungen der einfachsten bis schwersten Zusammenhänge. Vielen Dank für die Korrekturen und Ideen. Irgendwann überläßt man seine Fehler und kommt nur noch „halbwärts“ voran.

Viele interessante und ideenreiche Diskussionen hatte ich auch mit Alexey Chichinin über energetische Zusammenhänge, Setup-Umbau-Ideen und Sprache. Большое спасибо, Alexey. Der gesamten Arbeitsgruppe der Laserchemie danke ich für die tolle Zeit, speziell den Mitarbeitern Simone Lecher, Bernd Sladeczek, Peter Ahrens, Thorsten Himstedt und Alex Pablocki für die administrative bzw. technische Unterstützung. Sehr hilfreich waren mir die vielen Fachgespräche besonders mit Mikhail Poretskiy und allen anderen Doktoranden der Arbeitsgruppe.

Ein großer Dank geht auch an die Arbeitsgruppe der physikalischen Chemie der Universität von Island, Ágúst Kvaran, Huasheng Wang und speziell Jingming Long und seiner lieben Familie für die freundliche Aufnahme in Island.

Ich möchte mich auch bei den Studenten bedanken, die mir im Labor mal mit mehr, mal mit weniger Freude bei den nicht unbedingt spektakulären Messungen geholfen haben. Ein besonderer Dank geht an Tim Blinzer, Patrick Basanen und Christoffer Oswald für die Zeit, die ihr euch für Diskussionen und die Datenaufnahme im Bereich der Statistik genommen habt. Falls ihr noch Auswertungen vornehmen wollt, es ist noch jede Menge Datenmaterial vorhanden.

Zuletzt danke ich meinen Großeltern, Eltern und Geschwistern dafür, dass ihr immer für mich da seid und mich in aller Hinsicht so sehr unterstützt. Das Gleiche gilt auch für meine Schwiegereltern und meinen Schwager. Katrine, ich danke dir ganz besonders für deine Unterstützung und Liebe über die vielen Jahre, die ich mit dir teilen durfte.

Diese Arbeit widme ich meinem Opa, Johannes Frauendorf.